

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, W. EITEL - Berlin - Dahlem, FRANZ FISCHER - Mülheim - Ruhr, W. GEILMANN - Hannover, J. A. HEDVALL - Göteborg, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER - Groningen, G. JANDER-Greifswald, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC - Wien, W. KLEMM-Danzig, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. und W. NODDACK-Freiburg i. Br., FR. PANETH-London, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK - Marburg (Lahn), R. SCHWARZ-Königsberg, A. SIEVERTS - Jena, A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL - Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Rostock, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG - Göttingen, E. WEDEKIND - Hann.-Münden und Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

**G. Tammann**  
Göttingen

und

**Wilhelm Biltz**  
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Ausgegeben am 28. Juni 1935

# Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
Widmung zum 70. Geburtstag von Hofrat Dr. h. c. ARTHUR MEINER . . .	209
G. P. LUTSCHINSKY-Moskau: Über die Temperaturkoeffizienten der Viskosität anorganischer Säurechloride. (7. April 1935.) . . . . .	210
P. J. v. D. LEE-Amsterdam: Über den Dampfdruck des Hexachloräthans. Mit einer Figur im Text. (20. April 1935.) . . . . .	213
Z. KARAOGLANOV und P. SARGORTSCHEV-Sofia (Bulgarien): Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. XVII. Der Umsatz zwischen $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (3. Mai 1935.) . . . . .	217
G. TAMMANN-Göttingen: Die Änderung der Adsorption von Farbstoffen an Nickeldrähten beim Übergange der Nickeldrähte vom harten in den weichen Zustand. Mit einer Figur im Text. (17. Mai 1935.) . .	222
A. PRANSCHKE und H. E. SCHWIETE-Berlin-Dahlem: Über die Lösungswärmen von Magnesiumoxyd in Salpetersäure, von Zinkoxyd und Silberoxyd in Flußsäure in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Säuren. Neuere Bestimmungen der spez. Wärme der Flußsäurelösungen. Mit einer Figur im Text. (4. Mai 1935.) . . . . .	225
ROBERT HÖLTJE und WALTER KAHMEN-Freiberg (Sachsen): Das Verhalten von Kupfer beim Aufschluß mit Soda und Schwefel. (13. Mai 1935.)	234
GUSTAV F. HÜTTIG, HANS E. TSCHAKERT und HERBERT KITTEL-Prag: Untersuchungen über den Verlauf der Zinkferritbildung aus Zinkoxyd und Eisenoxyd. (Aktive Oxyde. 89. Mitteilung.) Mit 3 Figuren im Text. (29. April 1935.) . . . . .	241
ARTUR KUTZELNIGG-Wien: Die Fluoreszenz von Zinkoxyd-Eisenoxyd-Mischpräparaten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung. (29. April 1935.) . . . . .	251
✓ H. BRINTZINGER und H. OSSWALD-Jena: Eine neue Gruppe von Komplexverbindungen: Verbindungen mit komplexem Anion, deren Zentralion ein komplexes Kation ist. 1. Mitteilung: Komplexe Sulfato- und Oxalato-Anionen mit komplexen Kobalt-Kationen als Zentralionen. (17. Mai 1935.) . . . . .	253
CARL KRÖGER und ERNST FINGAS-Breslau: Über die Systeme Alkalioxyd- $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ . III. Die Einwirkung von $\text{CO}_2$ und $\text{K}_2\text{CO}_3$ auf Kaliumdi- und Tetrasilikat. Mit 6 Figuren im Text. (8. Mai 1935.)	257
A. J. SASLAWSKY und J. L. ETTINGER-Leningrad: Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure. Mitteilung I. (Bei Mitwirkung von E. A. ESEROWA.) Mit 7 Figuren im Text. (18. April 1935.) . . . .	277
G. TAMMANN und AD. RÜHENBECK-Göttingen: Über zerrieselnde Metallverbindungen. (23. Mai 1935.) . . . . .	288
JOSEF HAMPEL-Brüx: Über das gesteigerte Sorptionsvermögen von Zinkchromit im Status nascendi. (Aktive Oxyde. 90. Mitteilung.) Mit 2 Figuren im Text. (12. Mai 1935.) . . . . .	297
Atomgewichts-Tabelle 1935 als Beilage auf besonderem Karton gedruckt	

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- W. JELLINGHAUS: Zur Kenntnis des Zweistoffsystems Eisen-Tantal. (2. Juni 1935.)  
 K. GLEU und R. HUBOLD: Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf salpetrige Säure. Persalpetrige Säure. II. (7. Juni 1935.)  
 E. HAYEK: Schwermetallverbindungen als Neutralteile komplexer Kationen. (12. Juni 1935.)  
 H. HARALDSEN und W. KLEMM: Magnetochemische Untersuchungen. XIV. Über das magnetische Verhalten einiger Sulfide mit Pyritstruktur. (12. Juni 1935.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)



# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 223, Heft 3

28. Juni 1935

*Hofrat Dr. h. c. Arthur Meiner*

ZU SEINEM 70. GEBURTSTAG

28. JUNI 1935

Hochverehrter Herr Hofrat!

Vielen wissenschaftlichen Zeitschriften und Büchern haben Sie zu ihrer Drucklegung und Verbreitung verholfen. Dadurch haben Sie sich den Dank zahlreicher Autoren gesichert. Vor 24 Jahren übernahmen Sie auch den Verlag der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, die sich seit jener Zeit stark entwickelt hat. Durch Ihr Wirken haben Sie sich auch in diesem Bereiche die Achtung, Anerkennung und den Dank Ihrer Mitarbeiter erworben. Dies bringen wir am heutigen Tage zum Ausdruck in dem Wunsche, daß Ihnen noch viele Jahre erfolgreicher Tätigkeit beschert sein mögen.

Die Herausgeber  
der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

**Gustav Tammann und Wilhelm Biltz**

## Über die Temperaturkoeffizienten der Viskosität anorganischer Säurechloride

Von G. P. LUTSCHINSKY

Die vorliegende Arbeit schließt sich an die zwei vorigen<sup>1) 2)</sup> an und soll die Konstanten der Formel von BATSCHINSKY für die Chloride verschiedener anorganischer Säuren vergleichen. Die Konstante  $C$  in der Formel von BATSCHINSKY ist eine Ableitung des spezifischen Volumens nach der Fluidität

$$C = \frac{dv}{d\varphi}. \quad (1)$$

Die Formel von BATSCHINSKY steht sehr nahe der Temperaturformel von POISEUILLE<sup>3)</sup>:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + At + Bt^2}. \quad (2)$$

Die Formel von BATSCHINSKY kann man auch in folgender Form schreiben:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{v - \omega}{C} = \frac{v_0 - \omega}{C} + \frac{v_0}{C}(\alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3) \quad (3)$$

wo  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  die Koeffizienten der Wärmeausdehnung sind.

Da  $\frac{v_0 - \omega}{C} = \varphi_0$  ( $\varphi_0$  Fluidität bei  $0^\circ$ ), so ist:

$$\eta = \frac{1}{\varphi_0 + \frac{v_0}{C}(\alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)} \quad (4)$$

oder:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \frac{v_0 \eta_0}{C}(\alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3)}. \quad (5)$$

Demgemäß sind die Koeffizienten von POISEUILLE:

$$A = \frac{v_0 \eta_0 \alpha}{C}; \quad B = \frac{v_0 \eta_0 \beta}{C}.$$

<sup>1)</sup> G. P. LUTSCHINSKY, Z. phys. Chem. A, **169** (1934), 269.

<sup>2)</sup> G. P. LUTSCHINSKY, Z. phys. Chem. A, **171** (1934), 348.

<sup>3)</sup> POISEUILLE, Mém. Savants Étrangers **9** (1846), 403.



In der folgenden Tabelle 1 sind für Phosphoroxydechlorid und Antimonpentachlorid meine Messungen zusammengestellt.

Tabelle 1

Temp. °C	Viskosität in Poisen		Temp. °C	Viskosität in Poisen	
	POCl <sub>3</sub>	SbCl <sub>5</sub>		POCl <sub>3</sub>	SbCl <sub>5</sub>
2	0,01445	—	30	0,01024	0,0202
5	0,01384	0,0296	35	0,00979	0,0191
10	0,01295	0,02625	40	0,00940	—
14	0,01225	0,0250	50	0,00868	—
18	0,01161	0,02354	60	0,00803	—
20	0,01137	0,0229	70	0,00742	—
25	0,01077	0,0216	80	0,00685	—

Die Abhängigkeit der Fluidität vom spezifischen Volumen in beiden Fällen ist linear. Die Koeffizienten der Formel von BAT-SCHINSKY für diese Stoffe sind aus der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

	<i>C</i>	<i>ω</i>
POCl <sub>3</sub> . . .	0,000712	0,5352
SbCl <sub>5</sub> . . .	0,000436	0,4090

Die Konstante *C* der Schwefelsäure ist fast doppelt so groß wie die ihrer beiden Chloride, deren Konstanten einander sehr nahe stehen; demgemäß ist das Chloratom die Ursache einer großen kinematischen Molekülbeweglichkeit. Die Grenzvolumina aller drei Stoffe sind einander gleich; das ist auch auf Grund ihrer ähnlichen Struktur verständlich. Die Grenzvolumina werden durch die Molekulargewichte folgendermaßen ausgedrückt:

$$\omega = pM - qM^2. \tag{6}$$

Ein Vergleich von *C* mit *ω* für die Säurechloride des Siliciums, Phosphors und Schwefels ergibt: *C* wächst von links nach rechts, wobei *C* des Phosphoroxychlorids das arithmetische Mittel der Konstanten von Siliciumtetrachlorid und Sulfurylchlorid ist.

Wie in der Reihe H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—HSO<sub>3</sub>Cl—SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> stehen die Grenzvolumina aller drei Stoffe einander sehr nahe, und der Quotient des Grenzvolumens durch das Molekulargewicht für POCl<sub>3</sub> ist das arithmetische Mittel der Werte für SiCl<sub>4</sub> und SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Grenzvolumina in Abhängigkeit vom Molekulargewicht können wie folgt wiedergegeben werden:

$$\omega = pM - qM^2, \quad p = 0,00623, \quad q = 0,000018.$$

Bei den Tetrachloriden der Elemente der 1. Gruppe fallen die beiden Koeffizienten mit wachsendem Atomgewicht des Zentralklementes. — Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid haben fast identische Koeffizienten  $C$  und  $\omega$ .

#### Zusammenfassung

1. Der Formel von BATSCHINSKY kann eine Form gegeben werden, die analog der Temperaturformel von POISEUILLE ist.

2. Die Abhängigkeit der Viskosität des Phosphoroxychlorids und Antimonpentachlorids von der Temperatur gehorcht der Formel von BATSCHINSKY.

3. Die Werte  $\omega/M$  und  $C$  für Phosphoroxydchlorid sind die arithmetischen Mittel der entsprechenden Werte für Siliciumtetrachlorid und Sulfurylchlorid.

**Moskau.**

Bei der Redaktion eingegangen am 7. April 1935.



## Über den Dampfdruck des Hexachloräthans

Von P. J. v. D. LEE

Mit einer Figur im Text

I. Es wurde die Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes gemessen, wobei der Schmelz- bzw. Siede- und Sublimationspunkt genau angegeben werden konnten.

II. STAEDEL<sup>1)</sup> maß Siedepunkte des flüssigen  $C_2Cl_6$  unter verschiedenem Drucke und auch Dampfdrucke bei verschiedener Temperatur. Seine Messungen waren oberhalb einer Atmosphäre ausgeführt.

O. A. NELSON<sup>2)</sup> veröffentlichte Messungen bis 4,1 mm und 60°C, so daß das Gebiet von 4 mm bis 760 mm völlig unbekannt geblieben war.

III. Bei meinen Untersuchungen benutzte ich ein Präparat von KAHLBAUM. — Es wurde erst einmal aus Alkohol + aktivierte Kohle umkristallisiert, darauf noch einmal aus Alkohol von 96%. Dann wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen und während einer halben Stunde im Vakuum (15 mm) bei 80° getrocknet. Der Schmelzpunkt war durch diese Operationen von 184 auf 187 gestiegen. Danach wurde der Stoff im Hochvakuum noch zweimal fraktioniert. Die Mittelfraktion wurde benutzt, um den Apparat durch Sublimation zu füllen.

IV. In Fig. 1 ist *A* das Gefäß, worin sich die obengenannte Fraktion befand. Das Rohr mit der Kapillare *c* ist mit der Hoch-

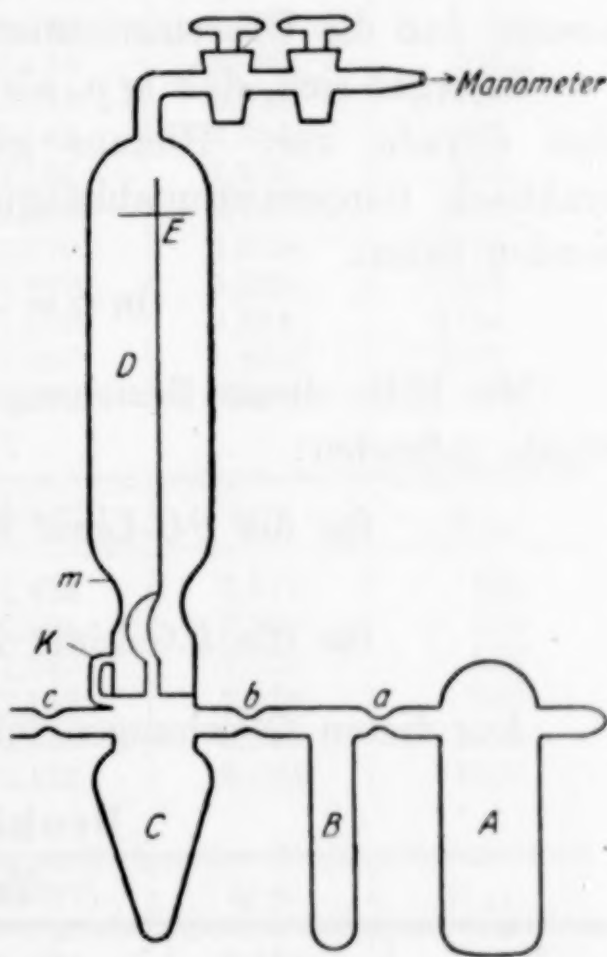


Fig. 1

<sup>1)</sup> W. STAEDEL, Ber. 11 (1878), 1735; 15 (1882), 2563.

<sup>2)</sup> O. A. NELSON, Journ. Ind. Eng. Chem. 22 (1930), 971.

vakuumpumpe verbunden. Als die Nullstelle der Glasfeder *D* fixiert worden war, wurde die Brücke *K* durchgeschmolzen. Nachdem auch die Kapillare *c* abgeschmolzen war, konnte mit den Messungen angefangen werden.

V. Die Messungen geschahen in einem intensiv gerührten Bade aus Olivenöl. Das Thermometer war ein Widerstandsthermometer. Als Eichpunkte wurden der Schmelzpunkt von Eis und die Siedepunkte von Wasser, Naphthalin, Benzophenon, Quecksilber und Schwefel gewählt.

Das Gleichgewicht  $S + G$  bzw.  $L + G$  stellte sich sehr bald ein, so daß innerhalb 3 Minuten der Druck konstant war.

Die Drucke sind in mm Hg von 0° angegeben. Die Beobachtungsreihen I, II, III und IV, sowie Va und Vb sind mit drei verschiedenen Fraktionen des Präparates ausgeführt worden, und es stellte sich heraus, daß die Übereinstimmung sehr gut war.

Es ergab sich, daß  $\lg p$ , als Funktion von  $1000 T_{\text{abs.}}^{-1}$  dargestellt, eine Gerade war. Hieraus geht hervor, daß die Wärmegrößen praktisch temperaturunabhängig sind, und daß also geschrieben werden kann:

$$\ln p = - \frac{Q}{R T} + C.$$

Mit Hilfe dieser Beziehung sind die Werte  $p_{\text{ber.}}$  berechnet. Es wurde gefunden:

$$\text{für die } SG\text{-Linie } \log p = - \frac{2636,1}{T} + 8,640$$

$$\text{für die } LG\text{-Linie } \log p = - \frac{2103,6}{T} + 7,483.$$

Aus diesen Gleichungen folgt als Tripelpunkt **186,8° C.**

### Beobachtungen

Tabelle I

$T_{\text{abs.}}$	$t$	$p$	$1000/T$	$\lg p$	$p_{\text{ber.}}$
345,8	72,6	10	2,892	1,000	10,6
356,6	83,4	18	2,804	1,255	17,6
369,9	96,7	32	2,703	1,505	32,5
382,1	108,9	53	2,617	1,724	53,2
393,1	119,9	83	2,544	1,919	86,0
402,3	129,1	123	2,486	2,090	123,0
411,6	138,4	168	2,430	2,225	167,0
422,3	149,1	247	2,368	2,393	249
431,4	158,2	334	2,318	2,524	335
438,2	165,0	408	2,282	2,611	412
443,7	170,5	502	2,254	2,701	502
453,5	180,3	672	2,205	2,827	672



Tabelle II

$T_{\text{abs.}}$	$t$	$p(\text{m mm Hg})$	$1000/T$	$\lg p$	$p_{\text{ber.}}$
335,3	62,1	6,0	2,982	0,778	6,0
346,9	73,7	11,5	2,883	1,061	11,0
391,5	118,3	81	2,554	1,908	80,6
411,6	138,4	167	2,369	2,394	170
422,2	149,0	248	2,430	2,223	249
446,8	173,6	545	2,238	2,736	547
456,6	183,4	737	2,190	2,867	734
464,9	191,7	904	2,151	2,956	902
473,7	200,5	1077	2,111	3,032	1080
477,5	204,3	1190	2,094	3,076	1190
481,3	208,1	1302	2,078	3,115	1300
486,5	213,5	1444	2,055	3,160	1436
489,4	216,2	1539	2,043	3,187	1535

Tabelle III

$T_{\text{abs.}}$	$t$	$p(\text{m mm Hg})$	$1000/T$	$\lg p$	$p_{\text{ber.}}$
391,2	118,0	8,0	2,556	1,903	8,0
397,1	123,9	102	2,518	2,009	102,3
401,5	128,3	120	2,491	2,079	126
458,0	184,8	769	2,183	2,886	767
462,8	189,6	869	2,161	2,939	870
485,8	212,6	1391	2,058	3,143	1410
497,4	224,2	1801	2,010	3,256	1796
502	228,8	1965	1,992	3,293	1963
508	234,8	2159	1,969	3,334	2154
512,3	239,1	2380	1,952	3,858 <sup>5</sup>	2387
455,8	182,6	722	2,195	3,377	724

Tabelle IV

$T_{\text{abs.}}$	$t$	$p(\text{m mm Hg})$	$1000/T$	$\lg p$	$p_{\text{ber.}}$
404,2	131,0	131	2,473	2,117	131
426,6	153,4	291	2,464	2,344	290
446,4	173,2	535	2,240	2,728	538
466,7	193,5	941	2,143	2,974	940
488,0	214,8	1497	2,049	3,175	1491
471,2	198,0	1052	2,122	3,022	1050

Tabelle Va

$T_{\text{abs.}}$	$t$	$p(\text{m mm Hg})$	$1000/T$	$\lg p$	$p_{\text{er.}}$
406,5	133,3	143	2,460	2,155	143
428,1	154,9	304	2,336	2,483	304
450,2	177,0	607	2,221	2,783	606
471,1	197,9	1037	2,123	3,016	1037
486,8	213,6	1451	2,054	3,162	1452

Tabelle Vb Ein Teil ist absublimiert worden

$T_{\text{abs.}}$	$T$	$p(\text{m mm Hg})$	$1000/T$	$\lg p$	$p_{\text{ber.}}$
409,7	136,5	161	2,441	2,207	160
432,0	158,8	348	2,318	2,531	347
453,9	180,7	678	2,203	2,831	678
473,5	200,2	1094	2,112	3,039	1098
487,5	214,3	1457	2,051	3,168	1460

Aus den Gleichungen

$$\log p = - \frac{2636,1}{T} + 8,6402$$

und

$$\log p = - \frac{2,1036}{T} + 7,483$$

läßt sich leicht die Verdampfungs- und Sublimationswärme finden. Denn diese sind

$$R T^2 \frac{d \ln p}{d T} \text{ wie aus } \frac{d \ln p}{d T} = \frac{Q}{R T^2} \text{ folgt.}$$

Schreiben wir:

$$\log p = - \frac{A}{T} + B \text{ dann ist } d \ln p = 2,3026 A \frac{d T}{T^2}.$$

$$\text{Also } Q = 2,3026 \cdot R \cdot A.$$

Für  $Q_{SG}$  wurde gefunden: 12,0 kcal/Mol

$Q_{LG}$  „ „ 9,6 „

Also für  $Q_{SL}$  „ „ 2,4 „

Diese Werte, besonders  $Q_{SL}$ , sind sehr klein. Dieses ist leicht zu verstehen aus der Formel  $C_2Cl_6$  [„gefüllte Moleküle“<sup>1)</sup>].

Aus den STAEDEL'schen Beobachtungen wählen wir die folgenden Daten:

$T_{\text{abs.}}$	$T$	$p$	$1000/T$	$\lg p$	$p_{\text{ber.}}$
458,7	185,5	777	2,184	2,890	785
459,64	186,4	788	2,176	2,897	801
462,8	189,6	840	2,161	2,924	870
465,6	192,4	893	2,148	2,950	920
468,8	195,6	973	2,133	2,988	986
471,2	198,0	1022	2,118	3,009	1050
473,8	200,6	1080	2,111	3,033	1102

Diese Punkte sind also alle zu niedrig, und am tiefsten liegen die Punkte der  $LG$ -Linie (der Schmelzpunkt ist hier  $< 186,4$ ). Das bedeutet, daß STAEDEL's Präparat Beimengungen enthält.

Zum Schluß möchte ich Herrn Professor Dr. A. SMITS herzlichst für seine wertvollen Anregungen danken.

<sup>1)</sup> Unter „gefüllte Moleküle“ versteht man Moleküle, welche auf regelmäßige Weise so dicht wie möglich mit Atomen gefüllt sind. — Durch ihre hohe Symmetrie ist die Entropie der festen Phase groß, die Schmelzentropie also klein.

**Amsterdam,** Anorganisch-chemisches Laboratorium der Universität, Februar 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1935.

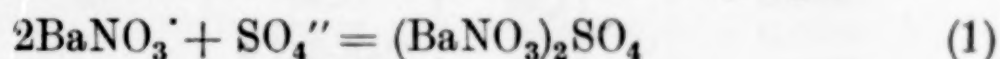


## Über den Mechanismus von Fällungsvorgängen. XVII.

### Der Umsatz zwischen $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{H}_2\text{SO}_4$

Von Z. KARAOGLANOV und B. SAGORTSCHEV

Von den Ergebnissen unseres XV. Beitrages<sup>1)</sup> über den Mechanismus von Fällungsvorgängen ausgehend, stellten wir uns die Aufgabe, die Reaktion zwischen  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  näher zu untersuchen. Für diesen Zweck wurden die Versuche so angestellt, daß die Bedingungen für den Verlauf des sekundären Vorganges



günstig waren. Die Zusammensetzung der Niederschläge wurde nach zwei Verfahren ermittelt: 1. durch Bestimmung des Bariumgehaltes der über dem Niederschlag stehenden Lösung und 2. durch direkte Analyse des Bodenkörpers. Wir benutzten für diese Untersuchungen folgende Lösungen: 0,1757 n- $\text{BaCl}_2$ , 0,3529 n- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 0,1702 n- $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 n- $\text{HNO}_3$  und 3 n- $\text{HNO}_3$ .

In Tabelle 1 sind die Resultate der Versuche wiedergegeben, bei welchen  $\text{BaCl}_2$  in Gegenwart von verschiedenen Mengen  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt wurde.

Tabelle 1

Nr.	Fällungslösung			Fällungs- mittel $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{cm}^3$	Das Barium im Niederschlage entspricht g $\text{BaSO}_4$
	$\text{BaCl}_2$ $\text{cm}^3$	1 n- $\text{HNO}_3$ $\text{cm}^3$	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{cm}^3$		
1	99,70	—	75,13	25,17	0,5090
2	99,70	1	74,13	25,17	0,5190
3	99,70	2	73,13	25,17	0,5266
4	99,70	4	71,13	25,17	0,5354
5	99,70	8	67,13	25,17	0,5538
6	99,70	16	59,13	25,17	0,5694
7	99,70	32	43,13	25,17	0,5736
8	99,70	64	11,13	25,17	0,5852

Bei diesen Versuchen ist das molekulare Verhältnis  $\text{BaCl}_2$ :  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 4:1$ . Die Fällungen wurden bei Zimmertemperatur rasch

<sup>1)</sup> Z. KARAOGLANOV u. B. SAGORTSCHEV, Z. anorg. u. allg. Chem. 221 (1934), 369.

ausgeführt, nach 10 Minuten filtriert, von den Filtraten 100 cm<sup>3</sup> abgemessen, in ihnen die Bariummenge als BaSO<sub>4</sub> bestimmt und daraus die Menge des Bariums in den Niederschlägen berechnet. Berücksichtigt man, daß die angewandte Menge Schwefelsäure 0,5000 g entspricht, so folgt aus den Ergebnissen dieser Versuche, daß der Bariumgehalt der Niederschläge mit der Zunahme der HNO<sub>3</sub>-Menge ebenfalls zunimmt, und zwar zuerst schneller und dann langsamer. Bei dem letzten Versuch beträgt die Zunahme 17,04%.

Es ist zu bemerken, daß der Mehrgehalt des Bariums nicht nur durch die HNO<sub>3</sub> bedingt wird. Die Chlorionen rufen ebenfalls sekundäre Vorgänge hervor. In diesem Sinne spricht auch das Ergebnis von Versuch 1. Es folgt aber aus den folgenden Versuchen, daß dieser Einfluß in Gegenwart von Nitrationen verschwindend klein ist.

Tabelle 2

Nr.	Fällungslösung			Fällungs- mittel H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup>	Das Barium im Niederschlage entspricht g BaSO <sub>4</sub>
	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> cm <sup>3</sup>	HNO <sub>3</sub> cm <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O cm <sup>3</sup>		
1	48,56	15	111,27	25,17	0,5720
2	48,56	30	96,27	25,17	0,5794
3	48,56	60	66,27	25,17	0,5864
4	97,12	15	62,71	25,17	0,5688
5	97,12	30	47,71	25,17	0,5888
6	97,12	60	17,71	25,17	0,6018
7	121,40	15	43,43	25,17	0,5794
8	121,40	30	33,43	25,17	0,6084
9	121,40	16	13,43	25,17	0,6078

Diese Versuche sind bei günstigeren Bedingungen für die Entstehung sekundärer Produkte ausgeführt. Bei Nr. 1—3 ist das Verhältnis Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 4:1, bei Nr. 4—6 8:1 und bei Nr. 7 bis 9 10:1. Die angewandte HNO<sub>3</sub> ist bei Nr. 1—6 normal und bei Nr. 7—9 3 n. Sonst wurden diese Versuche wie die der Tabelle 1 ausgeführt.

Die Ergebnisse dieser Versuche zeigen, daß die Menge des Bariums in den Niederschlägen langsam mit der Zunahme der Salpetersäuremenge steigt. Nr. 1—3 sind mit Nr. 6—8 von Tabelle 1 vergleichbar und zeigen, daß die Gegenwart von Chlorionen bei den Versuchen von Tabelle 1 keinen wesentlichen Einfluß auf den Verlauf des Fällungsvorganges ausübt.



Stellt man die Ergebnisse der Versuche der Tabellen 1 und 2 graphisch dar, indem man auf die Abszisse die Menge der Salpetersäure und auf die Ordinate die Bariummenge der Niederschläge aufträgt, so erhält man Kurven, welche an Adsorptionsisothermen erinnern. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Kurven besteht darin, daß bei unseren Versuchen die Menge des Adsorptivs  $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$  konstant und die Menge der Salpetersäure veränderlich ist.

Tabelle 3

Nr.	Fällungslösung			Fällungs- mittel $\text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{cm}^3$	Das Barium im Niederschlage entspricht g $\text{BaSO}_4$
	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $\text{cm}^3$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{cm}^3$	$\text{H}_2\text{O}$ $\text{cm}^3$		
1	48,56	80	46,27	25,17	0,5154
2	48,56	60	66,27	25,17	0,5100
3	48,56	40	86,27	25,17	0,5090
4	48,56	—	126,27	25,17	0,5398
5	48,56	—	126,27	25,17	0,5266

Die Versuche 1—3 (Tabelle 3) sind ausgeführt worden, um den Einfluß von Äthylalkohol auf den Verlauf des Fällungsvorganges zu untersuchen. Die Versuche 4 und 5 sollen zum Vergleich dienen. Bei diesen Versuchen wurde dasselbe Verfahren wie bei denjenigen von Tabelle 1 angewandt. Da aber hier die Niederschläge sehr feinkristallinisch waren, so wurden die Proben nicht filtriert, sondern bis zur Abklärung stehen gelassen und darauf  $100\text{ cm}^3$  von der klaren Flüssigkeit abpipettiert. Die Abpipettierung erfolgte bei Nr. 1 und 4 nach 1 Tag und bei 2, 3 und 5 nach 5 Tagen.

Es folgt aus den Ergebnissen dieser Versuche, daß, wenn die Fällung in Gegenwart von  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  verläuft, die Menge des Bariums in den Niederschlägen bedeutend niedriger ist, als wenn die Fällung in seiner Abwesenheit verläuft.

Wir haben auch zwei Präparate direkt untersucht, die unter folgenden Bedingungen dargestellt wurden.

I. Präparat. 13 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  wurden in  $200\text{ cm}^3$  Wasser gelöst, mit  $1\text{ cm}^3$  konzentrierter  $\text{HNO}_3$  angesäuert und mit 1,2 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (in  $20\text{ cm}^3$  Wasser gelöst) rasch und bei gewöhnlicher Temperatur gefällt. Der Niederschlag wurde filtriert, 3mal mit Wasser gewaschen und bei  $70^\circ$  getrocknet.

II. Präparat. 13 g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  wurden in  $100\text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, mit  $5\text{ cm}^3$  konzentrierter  $\text{HNO}_3$  angesäuert und mit 1,2 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (in

20 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst) in siedender Lösung rasch gefällt und weiter wie Präparat I verarbeitet.

Die Analyse dieser Präparate wurde folgenderweise ausgeführt: Eine bestimmte Menge wurde im Platintiegel mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, filtriert und mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-haltigem Wasser gewaschen. Im Filtrate wurde das SO<sub>4</sub>'' gewichtsanalytisch als BaSO<sub>4</sub> bestimmt. Der Niederschlag von BaCO<sub>3</sub> wurde in Salzsäure gelöst und in der Lösung das Barium als BaSO<sub>4</sub> bestimmt. — Aus diesen Angaben berechneten wir die Mengen des BaSO<sub>4</sub>, des Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und des Wassers in den betreffenden Präparaten.

Es wurde gefunden, daß das Präparat I aus 83,74% BaSO<sub>4</sub>, 13,14% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 3,12% H<sub>2</sub>O und die wasserfreie Substanz aus 86,44% BaSO<sub>4</sub> und 13,56% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> besteht. Für das Präparat II wurde gefunden, daß es aus 85,48% BaSO<sub>4</sub>, 10,41% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und 4,11% H<sub>2</sub>O, oder die wasserfreie Substanz aus 89,12% BaSO<sub>4</sub> und 10,88% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> besteht<sup>1)</sup>.

Die Bedingungen, unter welchen diese Präparate erhalten wurden, sind denen der Versuche 1—3 der Tabelle 2 ähnlich. Der Vergleich zeigt, daß der Bariumgehalt dieser verschiedenen Fällungsprodukte nicht sehr verschieden ist.

Es sei noch hinzugefügt, daß die Niederschläge, welche beim Fällen von Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen, um so feinkristallinischer sind, je größer das Verhältnis Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist. Die Gegenwart von Salpetersäure bewirkt die Bildung von gröberen Niederschlägen. Mikroskopische Beobachtungen zeigten, daß die Gestalt der Kristalle nicht regelmäßig von der Menge der Salpetersäure abhängt, z. B. war bei den Versuchen 1—3, Tabelle 2, die Form der Kristalle um so verwickelter, je geringer die Menge der anwesenden Salpetersäure war, bei den Versuchen 4—6 (Tabelle 2) wurde das Gegenteil beobachtet.

#### Allgemeine Folgerungen

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß bei unseren Versuchen unter den günstigsten Bedingungen die Menge des sekundären Produktes, als (BaNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> berechnet, etwa 38% beträgt<sup>2)</sup>. Folgende

<sup>1)</sup> Die Menge des Wassers bestimmten wir aus der Differenz, weil die Präparate NO<sub>3</sub> enthielten. Andere Präparate, bei welchen das Wasser durch Erhitzen bestimmt wurde, ergaben nicht mehr als 2% Wasser [vgl. Z. KARAOGLANOV, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 249].

<sup>2)</sup> G. WAGNER, Z. phys. Chem. (B), **2** (1929), 27, hat Bariumsulfat mit nur 15% Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erhalten. Sein Präparat war außerdem nicht ausgewaschen.



Überlegung zeigt, welche Umstände seine Entstehung in größerer Menge verhindern. Da die Ionen  $\text{NO}_3'$  den Verlauf des Vorganges I (S. 217) begünstigen, so wäre zu erwarten, daß, wenn die Fällung in Gegenwart von sehr großen Mengen Salpetersäure erfolgt, die Verbindung  $(\text{BaNO}_3)_2\text{SO}_4$  auch in größeren Mengen entsteht. In Wirklichkeit wird dieser Verlauf des Vorganges gestört: a) durch die Wasserstoffionen, welche die Löslichkeit des sekundären Produkts vergrößern und dadurch seine Beständigkeit vermindern, b) die Löslichkeit des  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  wird in Gegenwart von  $\text{HNO}_3$  vermindert, infolgedessen kann man die Mengen von  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{HNO}_3$  nicht willkürlich ändern. Um die Verbindung  $(\text{BaNO}_3)_2\text{SO}_4$  in reinem Zustande zu erhalten, müßten die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß ihre Löslichkeit geringer als diejenige des  $\text{BaSO}_4$  ist. Wir haben solche Bedingungen nicht schaffen können<sup>1)</sup>.

Die Erklärung der Tatsache, daß die Gegenwart von Äthylalkohol eine bedeutende Abnahme der Menge des sekundären Fällungsproduktes zur Folge hat, muß in dem Ionisationsgrad des Bariumnitrats gesucht werden. Die nichtdissoziierten  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ -Moleküle überwiegen in der alkoholischen Lösung.

<sup>1)</sup> Bei der Untersuchung des Vorgangs zwischen  $\text{PbBr}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$ , haben wir die Verbindung  $(\text{PbBr})_2\text{S}$  erhalten können [vgl. Z. KARAOGLANOV u. B. SAGORTSCHEV, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 129], weil es dort verhältnismäßig leicht war, Bedingungen zu schaffen, bei welchen  $(\text{PbBr})_2\text{S}$  beständiger als  $\text{PbS}$  ist.

**Sofia** (Bulgarien), Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1935.

## Die Änderung der Adsorption von Farbstoffen an Nickeldrähten beim Übergange der Nickeldrähte vom harten in den weichen Zustand

Von G. TAMMANN

Mit einer Figur im Text

Über die Adsorption von Farbstoffen durch Metalldrähte sind mehrere Arbeiten unter der Leitung von G. C. SCHMIDT im physikalischen Institut der Universität Münster ausgeführt worden. Die Resultate dieser Arbeiten sind bisher nicht verglichen worden mit denen betreffend die Änderung anderer Eigenschaften beim Übergange der betreffenden Metalldrähte aus dem harten in den weichen Zustand.

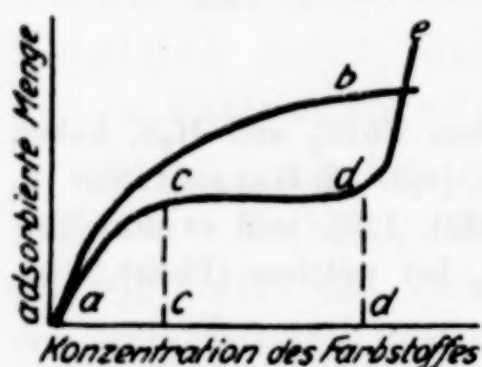


Fig. 1

Die Adsorption von Farbstoffen an Metalldrähten weicht von der gewöhnlichen Adsorption ab, daher muß zum Verständnis der Gesamterscheinung auch hierauf eingegangen werden.

Die Adsorptionsisothermen von Methylviolett und Methylenblau an Silber- und Nickeldrähten<sup>1)</sup> unterscheiden sich von der normalen Adsorptionsisotherme durch das Auftreten eines Konzentrationsgebietes, in dem die adsorbierte Menge von der Konzentration des im Wasser vorhandenen Farbstoffes unabhängig ist, dem Sättigungsgebiet, und dem starken Ansteigen der adsorbierten Mengen bei höheren Farbstoffgehalten. In Fig. 1 zeigt die Kurve *a—b* eine normale Adsorptionsisotherme und die Kurve *a—c—d—e* eine Adsorptionsisotherme an Silber- oder Nickeldraht.

Zur Deutung der abnormen Isotherme wäre folgende Auffassung der Vorgänge möglich.

Der Farbstoff löst sich im Wasser nur bis zur Konzentration *c*, bei höheren Gehalten ist er dispers in seiner gesättigten Lösung verteilt. Wenn eine Anlagerung der dispers verteilten Ultramikronen des Farbstoffes an die Drähte nicht stattfindet, solange diese nicht

<sup>1)</sup> J. TERWELLEN, Z. phys. Chem. **153** (1930), 52.



in zu großer Zahl vorhanden sind, so ist die Unveränderlichkeit der adsorbierten Mengen im Gebiete  $c-d$  verständlich, weil nur aus der gesättigten Lösung  $c$  absorbiert wird. Wenn aber die Zahl der Mikronen in der Lösung hinreichend gewachsen ist, so kann ihre Anlagerung an die adsorbierte Schicht erfolgen, und die adsorbierte Menge wächst stark an, von  $d$  nach  $e$  hin.

Ultramikroskopische Untersuchungen an Farbstofflösungen haben gelehrt, daß in den Lösungen vieler Farbstoffe nur ein Teil des Farbstoffes wirklich gelöst ist; wird eine gewisse Farbstoffkonzentration überschritten, so werden im Ultramikroskop lebhaft sich bewegende Teilchen sichtbar<sup>1)</sup>. Die Bestimmung der wahren Löslichkeit stößt auf Schwierigkeiten, weil das Auftreten von Ultramikronen in den Lösungen auch ultramikroskopisch nicht zu ermitteln ist.

Wenn jene Auffassung zutreffen sollte, so müßte die Konzentration  $c$ , bei der die sogenannte Adsorptionssättigung eintritt, für die Adsorption desselben Farbstoffes an zwei verschiedenen Metallen dieselbe sein, obwohl die adsorbierten Mengen verschieden sind. Das trifft auch für die Konzentration  $c$  zu.

Grenzen des Sättigungsgebietes (Milligramm in 1000 cm<sup>3</sup>)

Methylviolett		Methylenblau	
Silber		Silber	
$c = 49 \pm 5$	$d = 264 \pm 15$	$c = 36 \pm 9$	$d = 71 \pm 20$
Nickel		Nickel	
$c = 51 \pm 5$	$d = 205 \pm 15$	$c = 35 \pm 12$	$d = 240 \pm 60$

Für die obere Grenze  $d$  der Adsorptionssättigung läßt die analoge Übereinstimmung sehr zu wünschen übrig, aber die Bedingungen für ihren Eintritt sind auch recht unbestimmt.

A. KEMPER<sup>2)</sup> hat die Adsorption von Methylviolett und Methylenblau an Nickeldrähten, welche zuvor auf verschiedene Temperaturen in Stickstoff erhitzt waren, bestimmt. Die Konzentrationen der Lösungen, in denen die Adsorption vor sich ging, lagen im Konzentrationsgebiet, in dem die Adsorption von der Konzentration unabhängig ist. Bei beiden Farbstoffen sinkt mit der Erhitzungstemperatur der Nickeldrähte die adsorbierte Menge zwischen 120 und 500° mit wachsender Temperatur um etwa 10% ab, zwischen den Erhitzungstemperaturen 500 und 850° sinkt sie aber viel schneller, um etwa die Hälfte, ab. Die Härte kaltgewalzter Nickelplättchen, be-

<sup>1)</sup> R. ZSIGMONDY, Kolloidchemie 1927, II, 180; H. FREUNDLICH, Kapillarchemie 1923, 893; R. KOBER u. F. KEMPNER, Biochem. Ztschr. 11 (1908), 110.

<sup>2)</sup> A. KEMPER, Z. phys. Chem. 169 (1934), 280.

stimmt nach dem Kugeleindruckverfahren, ändert sich nach dem Erhitzen auf wachsende Temperaturen bis  $500^{\circ}$  nur wenig, über  $500^{\circ}$  sinkt sie aber stark ab<sup>1)</sup>. Die Erholung der Härte von der Kaltbearbeitung und die Abnahme der Adsorption bei sukzessivem Erhitzen harter Nickeldrähte setzen also beide bei etwa  $500^{\circ}$  ein.

In das Erholungsgebiet der Härte  $500$ — $600^{\circ}$ , Temperatur des Wendepunktes  $t_w = 550^{\circ}$ , fällt auch das der magnetischen Induktion  $t_w = 600^{\circ}$ . Bei  $650^{\circ}$  liegt das zweite Maximum der Wärmeentwicklung der potentiellen Energie, welche bei der Kaltbearbeitung im harten Nickel steckengeblieben ist. Das erste neue Rekristallisationskorn wird nach dem Erhitzen der Nickelplättchen bei  $600^{\circ}$  beobachtet. Zwischen  $500$  und  $600^{\circ}$  beginnen eine Reihe von Eigenschaften, verändert durch die Kaltbearbeitung, sich zu erholen; zu diesen scheint auch das Adsorptionsvermögen der beiden genannten Farbstoffe zu gehören. Da nur ein Teil der Drahtoberfläche,  $3200\text{ cm}^2$ , bei einer Länge von  $1000\text{ m}$  der gebündelten Drähte, mit einer unimolekularen Farbstoffschicht bedeckt wurde, könnte eine Oxydation des Drahtes beim Erhitzen im Stickstoff, wenn dieser nicht ganz sauerstofffrei war, von erheblichem Einfluß auf das Resultat A. KEMPER's gewesen sein.

Dagegen sinken der elektrische Widerstand, die Thermokraft und die katalytische Aktivität des Nickels auf die Äthylenhydrierung<sup>2)</sup> des durch Kaltverformung hart gewordenen Nickels zwischen  $200$  und  $300^{\circ}$  besonders stark ab, die Wendepunkte dieser beiden Erholungskurven liegen bei  $220^{\circ}$ .

<sup>1)</sup> K. L. DREYER u. G. TAMMANN, Festschrift Heraeus Vakuumschmelze 1933.

<sup>2)</sup> J. ECKELL, Z. Elektrochem. **39** (1933), 433.

**Göttingen**, Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Mai 1935.



# **Über die Lösungswärmen von Magnesiumoxyd in Salpetersäure, von Zinkoxyd und Silberoxyd in Flußsäure in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der Säuren. Neuere Bestimmungen der spez. Wärmeder Flußsäurelösungen**

Von A. PRANSCHKE und H. E. SCHWIETE

Mit einer Figur im Text

Da Lösungswärmen in sehr vielen Fällen zur Errechnung von Bildungs- und Hydratationswärmen als Basis benutzt werden können, wurde in dieser Arbeit ihre gesetzmäßige Abhängigkeit von der Konzentration zweier zum Lösen häufig benutzter Säuren experimentell geprüft. Zur Untersuchung gelangten die Salpetersäure und die zum Lösen von Silikaten wichtige Flußsäure. Die durch den Lösungsvorgang aus den genannten Oxyden gebildeten Salze sind in der betreffenden Säure löslich, es treten also keine thermischen Nebeneffekte, wie z. B. Fällungswärmen auf, die berücksichtigt werden müßten. Die Untersuchung erstreckte sich auf Konzentrationen, die für die Praxis der Lösungskalorimetrie von Bedeutung sind, extrem hohe und extrem niedrige Konzentrationen wurden vermieden, andererseits waren bei beiden Säuren die Konzentrationsintervalle genügend groß gewählt, um deutliche Unterschiede im Zahlenwert der Lösungswärmen zu erhalten.

Bei der Salpetersäure wurden die Lösungswärmen von  $MgO$  in  $HNO_3 \cdot 26,2H_2O$  (2 n- $HNO_3$ ),  $HNO_3 \cdot 12,1H_2O$  (4 n- $HNO_3$ ),  $HNO_3 \cdot 9,3H_2O$  (5 n- $HNO_3$ ) und  $HNO_3 \cdot 5,1H_2O$  (9 n- $HNO_3$ ) bestimmt, bei der Flußsäure von  $ZnO$  und  $Ag_2O$  in  $HF \cdot 10,3H_2O$  (5 n- $HF$ ),  $HF \cdot 4,8H_2O$  (10 n- $HF$ ),  $HF \cdot 2,3H_2O$  (18 n- $HF$ ) und  $HF \cdot 1,6H_2O$  (23 n- $HF$ ). Bei der letzteren Säure wurde gleichzeitig eine Bestimmung der spezifischen Wärmen der angegebenen Konzentrationen durchgeführt.

Die Differenzen in den Zahlenwerten für die einzelnen Lösungswärmen unterscheiden sich auch bei diesen beiden Säuren nur durch die Verdünnungswärmen der Säuren selbst, sie folgen also der gleichen Gesetzmäßigkeit, wie sie SCHWIETE und HEY für die Lösungs-

wärmen des Calciumoxydes und -hydroxydes in Salzsäure verschiedener Konzentration bereits nachgewiesen haben<sup>1)</sup>).

Das zu den Messungen verwendete Präzisionskalorimeter war im Prinzip das gleiche, wie schon früher beschrieben<sup>2)</sup>, nur kamen einige Verbesserungen in Anwendung. Die hochempfindliche Temperaturmeßanordnung, die Temperaturunterschiede bis zu  $10^{-4}^{\circ}\text{C}$  zu messen gestattet, verlangte bessere Wärmeisolierung, ebenso wie es sich als günstig erwies, die Wärmekapazität des Kalorimeterbechers zu erhöhen, dessen bisheriges Fassungsvermögen von  $120\text{ cm}^3$  Nutzinhalt auf  $180\text{ cm}^3$  vergrößert wurde. Das gesamte Kalorimeter war mit einem Wassermantel von etwa 8 Liter Inhalt umgeben, der durch Vernickelung seiner Oberfläche gegen Strahlungsverluste weitgehend geschützt war. Die kalten Lötstellen der drei hintereinander geschalteten Kupfer-Konstantanthermoelemente, die sich bisher außerhalb des Kalorimeters befanden, wurden in den Wassermantel verlegt. Der Kopf des Kalorimeters, der die Einführungsöffnungen für die elektrische Heizanordnung, das Einwurfrohr für die Substanz, die Thermoelemente und den Rührer enthält, wurde vollständig neu durchkonstruiert. Der Rührer war mit einer Nockenwelle ausgerüstet, die eine gleichzeitige Rührung in horizontaler und vertikaler Richtung gestattete. Eine eingehende Beschreibung der konstruktiven Einzelheiten des Kalorimeters erscheint demnächst in der Zeitschrift „Zement“. Die Einwaage der Substanz erfolgte auf der Mikrowaage von KUHLMANN auf  $\frac{1}{10}\text{ mg}$  genau. Der wahre Temperaturanstieg wurde nach der Methode von REGNAULT-PFAUNDLER berechnet. Die Temperatur im Zimmer betrug  $18^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Die Säuren, sowohl die Salpetersäure wie auch die Flußsäure, waren aus KAHLBAUM'schen konzentrierten Säuren pro analysi hergestellt. Das Magnesiumoxyd wurde für jede Bestimmung aus Magnesiumcarbonat (Kahlbaum pro analysi) durch Glühen bei  $900^{\circ}\text{C}$  im elektrischen Ofen gewonnen und im Exsikkator über Calciumoxyd auf Zimmertemperatur abgekühlt. Zinkoxyd wurde als Präparat Kahlbaum pro analysi direkt verwandt. Glühverlustbestimmungen ergaben einen Verlust von 2 pro Mille. Silberoxyd wurde ebenfalls in der von der Firma Kahlbaum gelieferten Qualität angewandt. Silberbestimmungen ergaben in zwei Präparaten einen um 1% zu niedrigen Silbergehalt. Für jeden Versuch wurden beim Magnesium-

<sup>1)</sup> H. E. SCHWIETE u. E. HEY, Z. anorg. u. allg. Chem. **217** (1934), 396.

<sup>2)</sup> H. E. SCHWIETE u. H. ELSNER VON GRONOW, „Zement“ **1932**, Nr. 35, S. 597.



oxyd 30 mg Substanz, beim Zinkoxyd 60 mg und beim Silberoxyd 150 mg in 180 cm<sup>3</sup> Säure verwandt. Die angegebenen Substanzmengen sind mittlere Werte. Tabelle 1 zeigt die für Magnesiumoxyd in Salpetersäure gefundenen Lösungswärmen.

Tabelle 1  
Lösungswärmen von MgO in HNO<sub>3</sub> in cal/g und in cal/Mol

MgO in	HNO <sub>3</sub> ·26,2H <sub>2</sub> O 2 n-HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> ·12,1H <sub>2</sub> O 4 n-HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> ·9,3H <sub>2</sub> O 5 n-HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> ·5,1H <sub>2</sub> O 9 n-HNO <sub>3</sub>
	888,7	895,8	900,4	926,3
	887,0	892,4	898,9	930,3
	887,6	891,1	903,8	933,4
	888,9	894,6		931,4
	890,7			930,8
	890,9			
	888,4			
	887,0			
Mittel . .	888,6	893,4	901,0	930,4
cal/Mol. .	35828	36022	36327	37514

Unter Zugrundelegung von Messungen J. THOMSEN's<sup>1)</sup> läßt sich die Verdünnungswärme der Salpetersäure in dem Intervall HNO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O bis HNO<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O durch die Formel (1):

$$f(n) = \frac{n + 902n - 2950}{122n - 372} \tag{1}$$

darstellen, in der n die Anzahl der Wassermoleküle bedeutet. Weitere Verdünnungen über HNO<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O hinaus verlaufen ohne merkliche Wärmetönung. Da einem Mol Magnesiumoxyd zwei Mol Säure entsprechen, muß die Differenz der Lösungswärmen pro Mol MgO gleich sein dem doppelten Betrage der Differenzen der auf ein Mol bezogenen Verdünnungswärmen der Säure. Tabelle 2 zeigt eine Gegen-

Tabelle 2  
Zahlenmäßiger Zusammenhang der Lösungswärmen von MgO mit der Verdünnungswärme der Salpetersäure

Säure-konzentration	Lösungs-wärmen von MgO in cal/Mol	Differenzen der Lösungs-wärmen in cal/Mol	Doppelter Betrag der Differenzen in d. Verdünnungs-wärmen der Kon-zentrationsstufen von HNO <sub>3</sub> nach Formel (1)	Abweichungen der gefundenen Lösungswärmen der einzelnen Kon-zentrationsstufen von den nach der Verdünnungskurve von J. THOMSEN errechneten Werten in %/Mol
HNO <sub>3</sub> · 26,2H <sub>2</sub> O	35828	{ 194 305 1187	100	0,26
HNO <sub>3</sub> · 12,1H <sub>2</sub> O	36022		200	0,28
HNO <sub>3</sub> · 9,3H <sub>2</sub> O	36327		1129	0,15
HNO <sub>3</sub> · 5,1H <sub>2</sub> O	37514			

<sup>1)</sup> J. THOMSEN, Thermochem. Untersuchungen 3 (1883), 9.  
15\*

überstellung der Differenzen der Lösungswärmen pro Mol Magnesiumoxyd und der nach obiger Formel errechneten Verdünnungswärmen der Salpetersäure.

Es ist ersichtlich, daß die Abweichungen in keinem Falle 0,3% übersteigen.

Die Verdünnungswärme des durch den Lösungsvorgang gebildeten  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  tritt infolge der extrem kleinen Konzentrationen, in denen das Salz hier vorliegt, gar nicht in Erscheinung. Tabelle 3 zeigt die Konzentrationsverhältnisse in Molen ausgedrückt, wenn 30 mg MgO in 180 cm<sup>3</sup> der einzelnen Salpetersäuren gelöst werden.

Tabelle 3

Konzentrationsverhältnisse von  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  nach beendigem Lösungsvorgang

Säuren	Konzentrationen von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
$\text{HNO}_3 \cdot 26,2 \text{H}_2\text{O}$ .	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 480,05 (\text{HNO}_3 \cdot 26,2 \text{H}_2\text{O})$
$\text{HNO}_3 \cdot 12,1 \text{H}_2\text{O}$ .	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 974,6 (\text{HNO}_3 \cdot 12,13 \text{H}_2\text{O})$
$\text{HNO}_3 \cdot 9,28 \text{H}_2\text{O}$ .	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 1226,3 (\text{HNO}_3 \cdot 9,28 \text{H}_2\text{O})$
$\text{HNO}_3 \cdot 5,1 \text{H}_2\text{O}$ .	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 1958 (\text{HNO}_3 \cdot 5,11 \text{H}_2\text{O})$

Verdünnungswärmen von Magnesiumnitrat in Salpetersäuren verschiedener Konzentration, insbesondere bei den hier vorliegenden extremen Verdünnungen, sind von anderen Autoren nicht gemessen worden. Man erhält aber einen Einblick in ihre Größenordnung, wenn man unter Vernachlässigung der gleichzeitig in der Lösung vorhandenen Salpetersäure nur die Verdünnungsgrade mit Wasser allein berücksichtigt. Unter dieser Annahme errechnet und in Molen Magnesiumnitrat pro Liter Wasser ausgedrückt sind die integralen Verdünnungswärmen<sup>1)</sup> und ihre Differenzen, die bei Umrechnungen von Lösungswärmen von einer Säurekonzentration in die andere berücksichtigt werden müßten, in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Verdünnungswärmen von  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  nach LANGE und STREECK

	Konzentration von $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ in Mol Salz/Liter Wasser	Verdünnungswärmen in cal/Mol Salz	Differenzen der Verdünnungswärmen in cal/Mol Salz
$\text{HNO}_3 \cdot 26,2 \text{H}_2\text{O}$ .	0,0044	126,3	} 3,75 } 2,5 } 7,5
$\text{HNO}_3 \cdot 12,1 \text{H}_2\text{O}$ .	0,0047	130,0	
$\text{HNO}_3 \cdot 9,28 \text{H}_2\text{O}$ .	0,0049	132,5	
$\text{HNO}_3 \cdot 5,1 \text{H}_2\text{O}$ .	0,0055	140,0	

<sup>1)</sup> E. LANGE u. H. STREECK, Z. phys. Chem. (A) 57 (1931), 1.



Die Lösungswärmen von 1 g MgO sind mit der hier angewandten kalorimetrischen Methode mit einer Genauigkeit von etwa 1/2% bestimmbar, das sind z. B. bei der 2 n-Salpetersäure unter Zugrundelegung des Wertes von 888,5 cal/g  $\pm$  4,4 cal/g oder 177 cal/Mol MgO. Differenzen in der Größenordnung von nur 2,5—7,5 cal/Mol oder 0,017—0,050 cal/g Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> können nicht erfaßt werden, da sie unterhalb der Fehlergrenze liegen. In scharfer Übereinstimmung mit dieser Annahme sind die experimentellen Ergebnisse bei der Bestimmung der Lösungswärmen des MgO, die zeigen, daß die gleichzeitige Anwesenheit von Salpetersäure in den Lösungen die Größenordnung der Verdünnungseffekte des Magnesiumnitrats bei den hier vorliegenden extremen Verdünnungen nicht derart beeinflussen kann, daß sie bei der Umrechnung von Lösungswärmen berücksichtigt werden müßten.

Die Zahlenwerte für die Lösungswärmen unterscheiden sich also innerhalb der Fehlergrenze der kalorimetrischen Bestimmung nur durch die Verdünnungswärme der Salpetersäure selbst.

Die gleichen gesetzmäßigen Zusammenhänge mit den Verdünnungswärmen lassen die Lösungswärmen bei der Flußsäure erkennen, bei der die Bezugssubstanzen Zinkoxyd und Silberoxyd untersucht wurden. Die Resultate sind in den Tabellen 5—8 dargestellt.

Tabelle 5  
Lösungswärmen von ZnO in HF in cal/g und in cal/Mol

ZnO in . . .	HF · 10,3 H <sub>2</sub> O cal/g	HF · 4,8 H <sub>2</sub> O cal/g	HF · 2,3 H <sub>2</sub> O cal/g	HF · 1,6 H <sub>2</sub> O cal/g
	266,0	267,3	273,6	280,9
	268,7	268,5	274,7	280,2
	268,7	267,8	274,7	281,7
Mittel . . . .	267,8	267,9	274,3	280,9
cal/Mol . . .	21793	21801	22323	22860

MULERT<sup>1)</sup> hat die Lösungswärmen von ZnO in 20%iger Flußsäure (etwa HF·5H<sub>2</sub>O) bereits gemessen und im Mittel 268,1 cal/g oder 21 820 cal/Mol gefunden. Die Übereinstimmung mit den hier gefundenen Werten ist sehr gut.

Die Verdünnungswärme der Flußsäure ist von GUNTZ<sup>2)</sup> gemessen worden, sie läßt sich in dem Intervall HF·1,5H<sub>2</sub>O bis HF·10H<sub>2</sub>O, in dem unsere Messungen durchgeführt wurden, durch

<sup>1)</sup> OTTO MULERT, Z. anorg. Chem. 75 (1912), 198.  
<sup>2)</sup> GUNTZ, Compt. rend. 96 (1883), 1659.

die Formel (2) darstellen, in der  $n$  wieder die Anzahl der Moleküle Wasser bedeutet:

$$f(n) = \frac{1,05 n - 1}{1,83 n - 1} \cdot 3660. \quad (2)$$

In Tabelle 6 sind die Lösungswärmen des ZnO in cal/Mol und ihr zahlenmäßiger Zusammenhang mit der Verdünnungswärme der Flußsäure dargestellt und die Abweichungen in Prozenten/Mol errechnet.

Tabelle 6

Zahlenmäßiger Zusammenhang der Lösungswärmen von ZnO mit der Verdünnungswärme der Flußsäure

Säure-konzentration	Lösungs-wärmen von ZnO in cal/Mol	Differenzen der Lösungs-wärmen in cal/Mol	Doppelter Betrag der Differenzen in den Verdün-nungswärmen der einzelnen Kon-zentrationsstufen nach Formel (2)	Abweichungen der gefundenen Lösungswärmen d. einzelnen Konzen-trationsstufen von den nach der Ver-dünnungsformel errechneten in %/Mol
HF · 10,3 H <sub>2</sub> O .	21793	{ 8 522 537		
HF · 4,8 H <sub>2</sub> O .	21801		218	0,96 %
HG · 2,3 H <sub>2</sub> O .	22323		600	0,35 %
HF · 1,6 H <sub>2</sub> O .	22860		620	0,37 %

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß auch beim ZnO und bei der Flußsäure Lösungswärmen in verschiedenen Konzentrationen sich mit ausreichender Genauigkeit ausschließlich mit Hilfe der Verdünnungswärmen ineinander umrechnen lassen. Eine zu große Abweichung von dieser gesetzmäßigen Beziehung zeigt lediglich die Differenz zwischen den Lösungswärmen in 10 n- und 5 n-Flußsäure (vgl. auch Tabelle 5). Höchstwahrscheinlich ist aber der mittlere Wert von 267,8 cal/g bei der 5 n-Flußsäure zu hoch und 266 cal/g (vgl. Tabelle 5, erster Wert) richtig, denn unter Zugrundelegung dieses Wertes von 266 cal/g oder 21647 cal/Mol für 5 n-Flußsäure beträgt die Differenz zwischen den beiden Konzentrationen nur 154 cal/Mol mit einer Abweichung von 0,3% pro Mol gelöstes ZnO. Diese Tatsache hängt mit der großen Schwierigkeit zusammen, die bei der Bestimmung der Lösungswärmen des ZnO-Präparates in 5 n-Flußsäure auftraten. Die Lösungsgeschwindigkeit ist hierbei so klein, daß in fast allen Fällen sehr lange Hauptperioden beobachtet wurden, die bei Anwendung der Korrektionsformel nach REGNAULT-PFAUNDLER zu unsicheren Korrekturen bei der rechnerischen Ermittlung des wahren Temperaturanstieges Anlaß geben.



In Tabelle 7 sind die Lösungswärmen von Silberoxyd und in Tabelle 8 ihr zahlenmäßiger Zusammenhang mit den Verdünnungswärmen der Flußsäure in der gleichen Weise wie beim ZnO zusammengestellt.

Tabelle 7  
Lösungswärmen von Ag<sub>2</sub>O in HF in cal/g und in cal/Mol

Ag <sub>2</sub> O in	HF·10,3H <sub>2</sub> O cal/g	HF·4,8H <sub>2</sub> O cal/g	HF·2,3H <sub>2</sub> O cal/g	HF·1,6H <sub>2</sub> O cal/g
	50,7	51,7	54,5	57,6
	50,6	52,6		57,2
	50,7	50,9		
Mittel . . . .	50,7	51,7	54,5	57,4
cal/Mol . . . .	11750	11982	12631	13303

Tabelle 8  
Zahlenmäßiger Zusammenhang der Lösungswärmen von Ag<sub>2</sub>O mit der Verdünnungswärme der Flußsäure

Säure- konzentration	Lösungs- wärmen von ZnO in cal/Mol	Differenzen der Lösungs- wärmen in cal/Mol	Doppelter Betrag der Differenzen in den Verdün- nungswärmen d. einzelnen Kon- zentrationstufen nach Formel (2)	Abweichungen d. Lösungswärmen der einzelnen Kon- zentrationstufen von denen nach der Verdünnungs- formel errech- neten in ‰/Mol
HF·10,3H <sub>2</sub> O .	11750	232	218	0,12 ‰
HF· 4,8H <sub>2</sub> O .	11982	649	600	0,39 ‰
HF· 2,3H <sub>2</sub> O .	12631	672	620	0,39 ‰
HF· 1,6H <sub>2</sub> O .	13303			

Beide Tabellen zeigen, daß beim Silberoxyd genau so wie beim Zinkoxyd die Verdünnungswärme des Lösungsmittels allein genügt, um die Lösungswärmen von einer Konzentration in die andere umzurechnen. Im Hinblick auf diese Gesetzmäßigkeit spielen Zinkoxyd und Silberoxyd offensichtlich nur die Rolle von Bezugssubstanzen, die auch durch andere passend gewählte Oxyde ersetzt werden könnten.

Die bei der Salpetersäure ermittelten Gesetzmäßigkeiten haben also in vollem Umfange auch für die Flußsäure Gültigkeit. Die Zahlenwerte der Lösungswärmen beweisen auch hier, daß die Verdünnungswärmen des Zinkfluorides und des Silberfluorides für Umrechnungen der Lösungswärmen von einer Konzentration in die andere ebensowenig berücksichtigt zu werden brauchen.

## Spezifische Wärmen der Flußsäurelösungen

Bestimmungen spezifischer Wärmen von Flußsäuren in dem Intervall von 0,2—19,8 g HF in 100 g Lösung sind von ROTH und BECKER<sup>1)</sup> durchgeführt worden. Da bei unserer Arbeitsmethode ebenfalls Messungen spezifischer Wärmen vorgenommen werden konnten, wurde die Wärmekapazität der reinen Flußsäuren vor Bestimmung der Lösungswärmen mit der eines Leitfähigkeitswassers von C. A. F. KAHLBAUM verglichen. Die Flußsäuren wurden auf  $\frac{1}{100}$  g genau eingewogen, ihre Wasserwerte bestimmt, auf 1 g umgerechnet, dann das Kalorimeter nach beendigten Lösungsversuchen mit dem Leitfähigkeitswasser gefüllt und dessen Grammwerte mit denen der Flußsäure in Beziehung gesetzt. Tabelle 9 gibt eine Zusammenstellung der von uns gefundenen Werte, die gemeinsam mit denen von ROTH und BECKER weiter unten in einer Kurve dargestellt sind.

Tabelle 9  
Spezifische Wärmen der Flußsäuren

Prozentgehalt der HF-Lösungen (g HF in 100 g Lösung)	9,81	20,1	32,8	40,7
Wahre spezifische Wärme bei $18 \pm 1^\circ \text{C}$	0,914	0,856	0,801	0,768

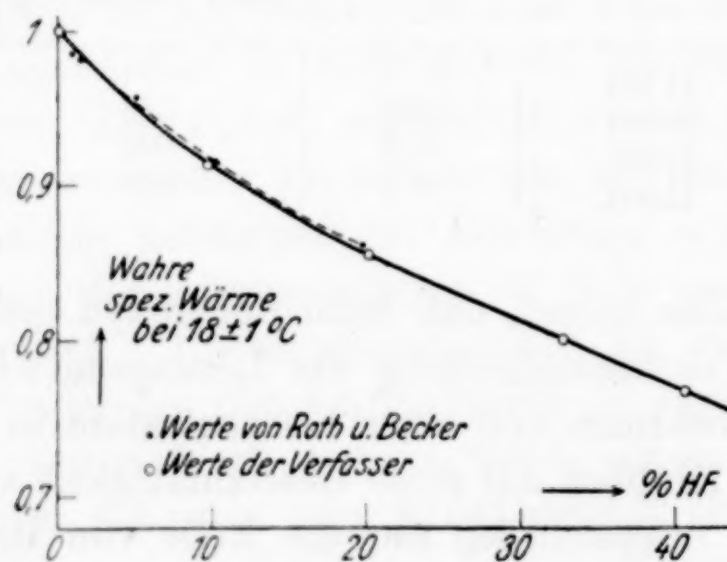


Fig. 1

Aus der Zeichnung ist ersichtlich, daß die Angaben von ROTH und BECKER von der durch unsere Werte bestimmten Kurve in einigen Fällen geringe Abweichungen aufweisen.

<sup>1)</sup> W. A. ROTH u. G. BECKER, LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Erg.-Bd. II<sub>2</sub>, S. 1188.



### **Zusammenfassung**

Lösungswärmen von Magnesiumoxyd in Salpetersäuren und von Zinkoxyd und Silberoxyd in Flußsäuren verschiedener Konzentration wurden bestimmt.

Die Unterschiede im Zahlenwert der Lösungswärmen sind innerhalb der Fehlergrenzen der kalorimetrischen Bestimmung allein von den Verdünnungswärmen der zum Lösen benutzten Säuren abhängig.

Neue Bestimmungen der wahren spezifischen Wärmen bei  $18 \pm 1^\circ\text{C}$  von 4 Flußsäuren verschiedener Konzentration wurden durchgeführt, die mit den analogen Werten von ROTH und BECKER gut übereinstimmen.

Fräulein Dipl.-Ing. KÄTE KRAUSE danken wir für die sorgfältige Durchführung zahlreicher Versuche.

**Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung,**  
im April 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Mai 1935.

## Das Verhalten von Kupfer beim Aufschluß mit Soda und Schwefel

VON ROBERT HÖLTJE UND WALTER KAHMEN

Für die quantitative Analyse zahlreicher natürlicher und technischer Stoffe, die als Hauptbestandteile As, Sb oder Sn enthalten, ist das Schmelzen mit Soda und Schwefel, der sogenannte „Freiberger Aufschluß“, ein sehr geeignetes Aufschlußverfahren, dessen frühere Mängel durch O. BRUNCK<sup>1)</sup> weitgehend behoben werden konnten. Weniger gern wird diese Methode auf stark Cu-haltige Substanzen angewandt, da dieses Metall mit Alkalipolysulfid zum Teil lösliche Komplexe bildet<sup>2)</sup> und dadurch die Weiterverarbeitung der sauren Sulfide erschwert. Die folgenden Versuche hatten zum Ziele, über die Menge des nach Schmelzen mit Soda und Schwefel zusammen mit den sauren Sulfiden in Lösung gehenden Cu Klarheit zu schaffen und die verschiedenen Verfahren zur Wiederabscheidung des gelösten Cu zu prüfen.

### I. Bestimmung des in Lösung gehenden Kupfers

Reines metallisches Cu (0,1 g) wurde mit der angegebenen Menge Soda und Schwefel im bedeckten Porzellantiegel unter möglichst gleichmäßigen Bedingungen bei allmählicher Steigerung der Temperatur geschmolzen (Bunsenbrenner mit Tonesse), die Schmelze mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, wobei alles gelöste Cu ausfiel. Nach Verglühen des Niederschlags wurde der Rückstand mit K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> geschmolzen und das Cu elektrolytisch bestimmt. Ergebnis in Tabelle 1.

<sup>1)</sup> Die Einzelheiten des Verfahrens, wie sie von O. BRUNCK, ausgehend von Erfahrungen CL. WINKLER's ausgearbeitet wurden, sind ausführlich wiedergegeben bei H. u. W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen (1930), 238.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. H. BILTZ u. P. HERMS, Ber. 40 (1907), 974; R. HÖLTJE u. J. BECKERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 222 (1935), 240.



Tabelle 1

Angewandtes $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$ in g	Verhältnis $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{S}$	Gefundene mg Cu			Mittel mg Cu
5	1 : 1	4,9	3,9	3,8	3,8
		3,3	5,1	1,9	
1	1 : 1	0,4		0,2	0,3
20	1 : 1	26,3		36,9	30,6
5	4 : 1	kein Cu gelöst			—
5	3 : 1	Spur Cu gelöst			—
5	2 : 1				1,6
5	2 : 3				3,7
5	1 : 1	(schnell angeheizt) 6,2 4,3			5,9
5	$\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{S}$ 3 : 2	4,1	5,2	7,2	6,7
		5,9	8,9	9,2	

Aus Tabelle 1 ergibt sich, daß die in Lösung gehende Kupfermenge um so größer ist, je mehr Schmelzmittel angewandt wird und je schwefelreicher dieses ist. Ferner wird bei schnellem Erhitzen der Schmelze mehr Cu gelöst als wenn allmählich angeheizt wird. Offenbar wird im letzten Fall mehr Schwefel verflüchtigt als im ersten. Da bei der Ausführung quantitativer Analysen eine allmähliche Steigerung der Temperatur notwendig ist, wurde auch bei allen folgenden Versuchen diese Art des Erhitzens beibehalten. Schließlich ergibt sich, daß durch  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{S}$  fast doppelt soviel Cu gelöst wird wie durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$ , was im Einklang mit früheren Löslichkeitsmessungen steht<sup>1)</sup>.

## 2. Der Einfluß von As, Sb und Sn auf die Löslichkeit des Cu

Zur Prüfung, wie weit die Gegenwart von As, Sb und Sn die Löslichkeit des Cu beeinflusst<sup>2)</sup>, wurden je 50 mg reines Cu zusammen mit je 0,5 g Sb bzw. Sn oder 0,66 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  (= 0,5 g As) mit 5 g Soda + S (1 : 1) geschmolzen, wobei auf möglichst gleichmäßige Ausführung geachtet wurde. Bei gleichzeitiger Anwendung von 2 Metallen wurden je 0,25 g eingewogen. Das beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser zurückbleibende CuS wurde gründlich ausgewaschen und nach Rösten und Schmelzen mit  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  das Cu elektrolytisch bestimmt. Aus der Differenz gegen die Cu-Einwaage ergab sich das mit den sauren Sulfiden in Lösung gegangene Cu. Die Ergebnisse enthält Tabelle 2.

<sup>1)</sup> R. HÖLTJE u. J. BECKERT, l. c.

<sup>2)</sup> Nach CH. DAVIES u. A. D. MONRO erhöht As die Löslichkeit von Cu in Ammonpolysulfid, weniger in Natriumpolysulfid. Chem. Zbl. 1927, II, 2499.

Tabelle 2

Angewandt	Gelöste mg Cu								Mittel
Cu + As . .	1,7	4,0	2,8	3,3	2,8	4,2	1,9	3,9	3,1
Cu + Sb . .	3,9	2,5	3,3	7,6	3,5	3,7	2,1	1,9	3,6
Cu + Sn . .	8,3	6,5	4,9	6,1	7,7	11,6	5,4	12,6	7,9
Cu + As + Sb	4,0	2,3	3,7	3,7	4,1	5,0	2,1	3,5	3,5
Cu + Sb + Sn	4,6	5,8	4,6	8,6	4,5	6,4	3,6	4,1	5,3
reines Cu. .	4,9	3,9	3,6	3,3	4,3	1,9	3,9	5,7	4,0

Man erkennt, daß die Löslichkeit des Cu durch Sn verdoppelt wird, daß dagegen As und Sb keine Löslichkeitserhöhung bewirken, eher eine geringe Herabsetzung, wohl infolge der Bindung von Schwefel. Der Einfluß des Sn ist auch bei gleichzeitiger Gegenwart von Sb noch deutlich.

### 3. Versuche zur Wiederabscheidung des gelösten Kupfers

Da die Löslichkeit des Cu stark vom Polysulfidgehalt der wäßrigen Lösung abhängt<sup>1)</sup>, lag es nahe, die Ausscheidung des Cu durch Bindung des Polysulfidschwefels zu versuchen. Beim Freiburger Aufschluß wandte O. BRUNCK zur Entschwefelung KCN an. Das dabei entstehende KCNS stört die Weiterverarbeitung der Lösung in keiner Weise. Wünscht man lediglich das Cu vollständig abzuscheiden unter Verzicht auf Weiterbehandlung der Sulfosalz-lösung oder liegt neben Cu nur Sn vor, so kommt auch  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  als Entschwefelungsmittel in Frage. Man würde in diesem Fall beim Ansäuern des Filtrates eine starke Schwefelabscheidung erhalten, die für eine anschließende Bestimmung von As und Sb störend sein würde. Wir fanden ferner, daß auch durch Zusatz von NaOH ein Teil des gelösten Cu ausgefällt werden kann. Tagelanges Stehenlassen der Sulfosalzlösung bewirkte selbst nach stärkerem Verdünnen wohl Schwefel-, aber keine Kupferabscheidung.

Arbeitsweise. Zur Wiederabscheidung des gelösten Cu wurde die nach S. 234 erhaltene Polysulfidlösung mit KCN,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oder NaOH in der Wärme behandelt und das dadurch abgeschiedene CuS gesondert bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Nach Tabelle 3 wird die Löslichkeit des Cu durch die angewandten Reagenzien zum Teil stark verringert (vgl. Tabelle 2);

<sup>1)</sup> Vgl. dazu R. HÖLTJE u. J. BECKERT, l. c.



Tabelle 3

Abscheidungs- mittel	Begleitmetall	In Lösung verbliebene mg Cu				Mittel mg Cu
KCN	As	0,2	0,1	0,2	1,3	0,5
	Sb	2,5	0,8	0,9	1,0	1,3
	Sn	2,6	3,1	3,7	2,2	2,9
	As + Sb	0,2		0,8		0,5
NaOH	As	0,4	0,5	0,2	1,2	0,6
	Sb	4,2		5,9		5,1
	Sn	1,3	2,5	3,5		2,4
	As + Sb	1,6		2,1		1,9
	Sb + Sn	1,1	1,2	0,7		1,0
NaOH + Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	As	1,0	1,3	1,1		1,1
	Sb	5,1	1,3			3,2
	Sn	0,6	1,9	2,0	2,3	1,7
	As + Sb	1,1	1,3			1,2
	Sb + Sn	0,2	0,5	0,1		0,3

eine „quantitative“ Abscheidung wird aber häufig nicht erreicht<sup>1)</sup>. Im einzelnen ergibt sich folgendes:

Durch Zusatz von KCN kann zum Teil eine weitgehende Abscheidung des Cu bewirkt werden. Jedoch wird die Anwendbarkeit des Cyanids dadurch stark beeinträchtigt, daß die richtige Dosierung schwierig ist. Um die Ausscheidung des CuS herbeizuführen, muß die Lösung fast völlig entfärbt werden. Da die Entfärbung aber langsam verläuft, ist der richtige Punkt schwer zu treffen, und es geschieht leicht, daß etwas zu viel KCN angewandt wird. Dann fällt aber überhaupt kein Cu aus infolge der Bildung komplexer Cyanide. Daher halten wir das KCN für wenig geeignet zur Wiederabscheidung gelösten Kupfers, so ausgezeichnet sich dieses Salz auch bewährt, wenn es nur auf die Bindung störenden Schwefels ankommt, wie zumeist beim Freiburger Aufschluß.

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> setzt die Löslichkeit des Cu ebenfalls stark herab, kann jedoch bei Anwesenheit größerer Mengen Sb und Sn auch diese zum Teil ausfällen, wenn es für sich allein angewandt wird. Setzt man aber zur Lösung zunächst 1—3 g NaOH und dann erst das Sulfit, so fallen Sb und Sn nicht mit aus. Weniger wirksam ist das Sulfit dann, wenn größere Mengen Sb zugegen sind.

NaOH besitzt für sich allein angewandt ebenfalls eine gute Cu-fällende Wirkung. Auch hier ist die Gegenwart von viel Sb

<sup>1)</sup> Bei Abwesenheit von As, Sb oder Sn macht die quantitative Abscheidung des Cu mit KCN oder Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> keine Schwierigkeiten. Doch hat dieser Fall keine praktische Bedeutung.

hinderlich. Ausgezeichnet wirkt das Hydroxyd, wenn As als einziges Begleitmetall zugegen ist.

Zusammenfassend ergibt sich, daß man die Sulfosalzlösung bei Anwesenheit von Sb und Sn am besten mit einigen Gramm NaOH und 1—2 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  erwärmt. Ist nur As zugegen, so wendet man das NaOH allein an.

#### 4. Die Trennung geringer Kupfermengen von As, Sb und Sn mit $\text{Na}_2\text{S}$

Aus dem Vorangegangenen geht hervor, daß das beim Freiburger Aufschluß in Lösung gegangene Cu durch einfache Zusätze häufig nur unvollkommen wiederausgefällt werden kann. Für genauere Analysen wäre eine vollständigere Trennung des Cu von den Sulfosäuren wünschenswert. Als solche schien uns vor allem die Ausfällung der Sulfide mit Säure und anschließende Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  in Frage zu kommen. Wir bemühten uns, die für diese Trennung günstigsten Bedingungen aufzufinden und untersuchten insbesondere die Wirksamkeit eines Zusatzes von NaOH sowie des häufig empfohlenen  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bei der Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{S}$ .

Zur Durchführung der Trennung wurden die Metalle, wie S. 235 angegeben, mit Soda und Schwefel geschmolzen. Nach Aufnehmen mit Wasser wurde die Sulfosalzlösung mit so viel KCN versetzt, daß sie hellgelb blieb und danach mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Die ausgefallenen Sulfide wurden nach längerem Stehen abfiltriert, ausgewaschen, vom Filter gespritzt und mit  $\text{Na}_2\text{S}$  sowie den jeweils angegebenen Zusätzen behandelt. Das zurückbleibende  $\text{CuS}$  wurde nach Rösten und Schmelzen mit Pyrosulfat durch Elektrolyse bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4

Lösungsmittel	Begleitmetall	In Lösung gegangene mg Cu				Mittel mg Cu
NaOH (allein)	As	0,6	0,7	0,1	0,2	0,4
$\text{Na}_2\text{S}$ (allein)	As	0,7	0,9	1,1	1,0	0,9
	As + Sb	0,4	0,6	2,5	1,7	1,3
	Sb + Sn	2,4	2,0	5,2	4,2	3,5
$\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$	As + Sb	0,9	1,6	1,0	0,8	1,2
	Sb + Sn	1,4	1,5	1,1		1,3
$\text{NOH} + \text{Na}_2\text{S}$	Sb + Sn	1,6	0,7	1,4	0,6	1,1
$\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$	As	0,5	0,8	0,6	0,8	0,7
	Sb	0,5	0,6	0,4	0,6	0,5
	Sn	0,7	1,0	0,9	1,1	0,9
	As + Sb	0,5	1,3			0,9
	Sb + Sn	0,6	0,4	0,2		0,4



Man erkennt, daß bei Behandlung der Sulfide mit  $\text{Na}_2\text{S}$  allein mehrere Milligramm Cu wieder mit in Lösung gehen können, besonders wenn Sn zugegen ist, dessen lösende Wirkung sich ja schon aus den S. 236 mitgeteilten Versuchen ergab. Durch Zusatz von  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oder ebensogut NaOH wird die Cu-Löslichkeit merklich verringert. Am besten bewährt sich eine Mischung von NaOH,  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , bei deren Anwendung die gelösten Cu-Mengen fast immer unter 1 mg liegen<sup>1)</sup>. Recht befriedigend ist die Trennung von Kupfer- und Arsensulfid mit reinem NaOH, die allerdings nur anwendbar ist, wenn Sb und Sn fehlen. In diesem Fall erzielt man jedoch durch direkte Ausfällung des Cu aus der Sulfosalzlösung mit NaOH gleich gute Ergebnisse (Tabelle 3).

Für die  $\text{Na}_2\text{S}$ -Trennung ergibt sich nach unseren Erfahrungen folgende Arbeitsweise: Die durch Aufnehmen der Soda-Schwefelschmelze erhaltene Sulfosalzlösung wird mit soviel KCN erwärmt, daß sie hellgelb, jedoch nicht farblos wird. Nach Erkalten und Verdünnen wird in üblicher Weise durch Ansäuern gefällt. Die abfiltrierten Sulfide werden mit möglichst wenig Wasser vom Filter gespritzt und mit 2 g NaOH (Plätzchenform) und 1 g kristallisiertem  $\text{Na}_2\text{S}$  erwärmt. Wenn alles bis auf das CuS gelöst ist, fügt man 1 bis 2 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  hinzu, so daß die Lösung nach weiterem Erwärmen nur noch schwach gelb bleibt. Dann wird vom CuS abfiltriert und wie üblich weiterbehandelt. Diese Arbeitsweise empfiehlt sich nicht nur im Anschluß an die Soda-Schwefelschmelze, sondern allgemein bei Trennungen mit  $\text{Na}_2\text{S}$ , etwa im systematischen Analysengang, wenn Cu zugegen ist.

Eine Gegenüberstellung der Tabellen 3 und 4 (unterste Spalte) zeigt, daß durch die Wiederausfällung der sauren Sulfide mit Säure und anschließende  $\text{Na}_2\text{S}$ -Behandlung eine sicherere und vollkommene Abtrennung des Cu erreicht wird als durch direkte Abscheidung aus der Sulfosalzlösung. Es ergibt sich aber auch, daß man selbst beim Einhalten der günstigsten Bedingungen mit Verlusten bis zu 1 mg Cu zu rechnen hat.

Da die Löslichkeit des CuS in  $\text{Na}_2\text{S}$  lediglich durch Polysulfid-schwefel bedingt wird, wird man bei der Analyse grundsätzlich bemüht sein, die Verunreinigung des Sulfidniederschlags mit größeren Mengen Schwefels zu verhüten. Zu starken Schwefelabscheidungen

<sup>1)</sup> Es fiel uns auf, daß das Cu trotz sorgfältiger Behandlung mit  $\text{Na}_2\text{S}$  und gründlichen Auswaschens stets durch geringe Mengen Sb und Sn (0,1—0,3 mg) verunreinigt blieb.

kommt es z. B. beim Fällern mit  $\text{H}_2\text{S}$ , wenn oxydierend wirkende Stoffe zugegen sind, etwa dreiwertiges Eisen. In diesem Fall empfiehlt es sich, die Lösung vor dem Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  zu reduzieren.

#### **Zusammenfassung**

Beim Schmelzen Cu-haltiger Stoffe mit Soda und Schwefel und Ausziehen der Schmelze mit Wasser können beträchtliche Mengen Cu mit in die Sulfosalzlösung gehen, besonders bei Gegenwart von viel Sn. Das gelöste Cu läßt sich aus der Sulfosalzlösung durch Zusätze von NaOH,  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  oder weniger gut KCN zum größeren Teil wiederabscheiden, doch bleibt ein von Art und Menge der Begleitmetalle abhängiger Rest Cu in Lösung. Zuverlässiger ist die Trennung des gelösten Cu von As, Sb und Sn durch Wiederausfällung der Sulfide mit Säure und anschließende Behandlung mit einem Gemisch von NaOH,  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Aber auch diese Trennung ist nur auf  $\frac{1}{2}$ —1 mg genau, da immer etwas Cu mit in Lösung geht.

Die vorstehende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt.

**Freiberg** (Sachsen), *Chemisches Laboratorium der Bergakademie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1935.



## Untersuchungen über den Verlauf der Zinkferritbildung aus Zinkoxyd und Eisenoxyd (Aktive Oxyde. 89. Mitteilung<sup>1)</sup>)

Von GUSTAV F. HÜTTIG, HANS E. TSCHAKERT UND HERBERT KITTEL

Mit 3 Figuren im Text

### I. Problemstellung

Wir haben in zwei früheren Arbeiten<sup>2)3)</sup> über Untersuchungen an dem System  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$  berichtet. Gegenstand der Beobachtungen sind auch hier die aktiven Zwischenstufen, welche im Verlauf der Reaktion  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$  entstehen und wieder vergehen. Die Eigenschaften dieser aktiven Zwischenformen und ihre Genesis werden durch die katalytischen Wirksamkeiten gegenüber der Reaktion des Stickoxydulzerfalles bei verschiedenen Temperaturen, die magnetischen Suszeptibilitäten, die pyknometrisch bestimmten Dichten und andere zahlenmäßige Merkmale gekennzeichnet. Besonders wertvoll war es uns, daß dank der Untersuchungen des Herrn Dr. A. KUTZELNIGG, Wien (vgl. die nachfolgende Arbeit), auch das Fluoreszenzvermögen zur Beurteilung der Vorgänge mit herangezogen werden konnte.

### 2. Die Darstellung der Präparate

Präparatenreihe I: Das Eisenoxyd wurde aus einem nach der Arbeitsvorschrift von HÜTTIG und GARSIDE<sup>4)</sup> hergestellten Eisenoxydhydrat durch zweistündiges Erhitzen über dem voll aufgedrehten Bunsenbrenner dargestellt. Es ist identisch mit dem Eisenoxyd, welches bei den Untersuchungen von HÜTTIG, NOVÁK-SCHREIBER und KITTEL<sup>5)</sup> verwendet wurde. Die Farbe ist 7 ng und das Schüttgewicht =  $\rho = 1,722$ ; die magnetische Massensuszeptibilität =  $\chi = 36,6 \cdot 10^{-6}$  ist innerhalb der von uns angewendeten Feldstärken von 480 bis 1430 Gauss unabhängig von der Feldstärke. Glühverlust = 0.

<sup>1)</sup> 88. Mitteilung: Derzeit im Druck. — 84. Mitteilung: H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 1.

<sup>2)</sup> 59. Mitteilung: H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **210** (1933), 26.

<sup>3)</sup> 75. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, D. ZINKER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **40** (1934), 306.

<sup>4)</sup> 14. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. H. GARSIDE, Z. anorg. u. allg. Chem. **179** (1929), 49, Gruppe A.

<sup>5)</sup> 80. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, W. NOVÁK-SCHREIBER u. H. KITTEL, Z. phys. Chem. (A) **171** (1934), 83.

Das Zinkoxyd wurde durch zweistündiges Erhitzen des käuflichen „Zinkcarbonat Merck purum“ in kleinen Anteilen auf  $300^{\circ}$  hergestellt. Es ist identisch mit dem Zinkoxyd, welches bei den Untersuchungen von KITTEL und HÜTTIG<sup>1)</sup> verwendet wurde. Das Schüttgewicht  $= \rho$  beträgt 0,860, die magnetische Massenssuszeptibilität  $= \chi = 0,54 \cdot 10^{-6}$  und der neuerdings bestimmte Glühverlust  $= 2,32\%$ .

Die Mischung des Zinkoxyds und Eisenoxyds erfolgte so, daß auf je 1,0000 g des obigen Zinkoxydpräparates 1,9176 g des obigen Eisenoxydpräparates kamen, was unter Berücksichtigung des Glühverlustes einer Mischung im stöchiometrischen Verhältnis  $1\text{ZnO} : 1\text{Fe}_2\text{O}_3$  entspricht. Dieses Gemenge wurde eine Stunde durchgemischt, dann in kleinen Anteilen in der Achatreibschale innig gerieben und hierauf 24 Stunden in der Schüttelmaschine gemischt. Je 4 g des so vorbehandelten Gemenges wurden im elektrischen Ofen während 6 Stunden auf der Temperatur  $= t_1$  gehalten, wobei bei den einzelnen Präparaten das  $t_1$   $300^{\circ}$ ,  $400^{\circ}$ ,  $500^{\circ}$ ,  $550^{\circ}$ ,  $600^{\circ}$ ,  $645^{\circ} \pm 5^{\circ}$ ,  $700^{\circ}$  und  $800^{\circ}$  war. Im Gegensatz zu den früheren Untersuchungen an dem System  $\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ <sup>1)2)</sup> ist hier jedes einzelne Präparat unabhängig von den übrigen Präparaten erhitzt worden, d. h. es hat nicht die Temperaturvorbehandlung der bei den niederen Temperaturen entstandenen Präparate mitgemacht.

Die Präparatenreihe II unterscheidet sich von der vorigen nur dadurch, daß das hier verwendete Zinkoxyd durch zweistündiges Erhitzen des käuflichen „Zinkcarbonat Merck purum“ auf  $800^{\circ}$  dargestellt wurde. Bei dieser Präparatenreihe hat also keine der beiden Ausgangskomponenten irgendwelche durch Erhitzen austreibbare Fremdbestandteile. Das Mischungsverhältnis betrug  $1\text{ZnO} : 1\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Die Präparatenreihe III umfaßt Präparate, welche nur aus der Zinkoxydkomponente ohne Eisenoxydzusatz bestehen. Einzelne Anteile des zur Darstellung der Präparatenreihe I verwendeten Zinkoxydpräparates wurden in der gleichen Weise, wie es dort für die Darstellung der Gemische beschrieben ist, während 6 Stunden auf den Temperaturen  $= t_1$   $400^{\circ}$ ,  $600^{\circ}$  und  $800^{\circ}$  gehalten. Es konnte so festgestellt werden, welche Veränderungen die Eigenschaften des Zinkoxyd für sich ohne die Anwesenheit von Eisenoxyd infolge der Temperaturvorbehandlung erleidet. Es wurde ferner ein Zinkoxydpräparat durch dreistündiges Erhitzen des „Zinkcarbonates Merck purum“ bei  $800^{\circ}$  hergestellt; die Dichte des letzteren Präparates betrug 5,694, der Glühverlust  $= 0,05\%$ .

Es wurde überall streng darauf geachtet, daß zwischen der Herstellung der Präparate und der Messung ihrer Eigenschaften keinerlei atmosphärische Beeinflussungen des Präparates stattfinden können.

### 3. Die Versuchsanordnungen

Die Dichten wurden im HÜTTIG'schen Vakuumpyknometer<sup>3)</sup> in der gleichen Anordnung wie bei HÜTTIG und MEYER<sup>4)</sup> gemessen. Als Pyknometer-

<sup>1)</sup> H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, l. c.

<sup>2)</sup> G. F. HÜTTIG, D. ZINKER u. H. KITTEL, l. c.

<sup>3)</sup> W. BILTZ u. W. WEISS, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 257; Fig. 1.

<sup>4)</sup> 52. Mitteilung; G. F. HÜTTIG u. TH. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 234.



flüssigkeit wurde eine zwischen 200—242° übergehende Petroleumfraktion von der Dichte =  $D_{25} = 0,8084$  verwendet. Alle Dichtemessungen erfolgten bei der Temperatur von 25,0° C. Im nachfolgenden Abschnitt begnügen wir uns, für jedes Präparat den aus mehreren übereinstimmenden Einzelergebnissen erhaltenen Mittelwert anzugeben. In der Präparatenreihe III sind die nicht über 400° erhitzten Präparate mit Petroleum sehr schlecht benetzbar; etwas besser benetzbar ist das bei 600° hergestellte, am besten das bei 800° hergestellte Präparat. Die Parallelbestimmungen wurden in zwei verschiedenen Pyknometern vorgenommen. Bei jeder Bestimmung wurde die Einstellung (neuerliches Lüften des Stöpsels und Nachfüllen der Pyknometerflüssigkeit) doppelt durchgeführt.

Die katalytischen Versuche: Die katalytische Wirksamkeit der Präparate gegenüber der Reaktion des Stickoxydulzerfalles wurde bei verschiedenen Temperaturen ( $= t_2$ ) in der gleichen Versuchsanordnung geprüft, wie sie schon früher<sup>1)</sup> (S. 85) beschrieben und später<sup>2)</sup> ergänzt wurde. Die Einwaage im Katalysatorrohr betrug bei allen Versuchen 0,00333 Mole, d. i. also 0,8000 g  $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$  bzw. 0,2742 g ZnO bzw. 0,5258 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dem Katalysatorofen wurden 583 cm<sup>3</sup>  $\text{N}_2\text{O}$  (gemessen bei 20°) pro Stunde zugeführt. Das Anheizen auf die niedrigste Temperatur ( $t_2 = 380^\circ$ ), bei welcher katalytische Messungen durchgeführt wurden, erfolgte während zwei Stunden in dem  $\text{N}_2\text{O}$ -Strom.

Die Messungen der magnetischen Massenssuszeptibilität ( $= \chi$ ) und des Schüttgewichtes ( $= \rho$ ) erfolgten in der WEDEKIND'schen<sup>3)</sup> Anordnung, wie wir sie auch schon früher<sup>4)</sup> wiederholte Male verwendet haben<sup>5)</sup>.

Die Farbangaben erfolgen an Hand des 24teiligen Farbatlasses von WILHELM OSTWALD<sup>6)</sup>. Im nachfolgenden werden die Farbveränderungen innerhalb einer Präparatenreihe in der schon früher<sup>7)</sup> von uns benutzten Art graphisch dargestellt.

Bezüglich der Bestimmung des Fluoreszenzvermögens der Präparate vergleiche die nachfolgende Abhandlung von A. KUTZELNIGG.

#### 4. Die Ergebnisse

sind in der Fig. 1 graphisch dargestellt. Die vollausgezogenen Kurven beziehen sich auf die Präparatenreihe I, die strichpunktierten Kurven auf die Präparatenreihe II, die gestrichelten Kurven auf andere Präparatenreihen. Auf der Abszissenachse ist überall in der gleichen

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG, W. NOVÁK-SCHREIBER u. H. KITTEL, l. c.

<sup>2)</sup> 87. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, G. SIEBER u. H. KITTEL, Acta physico-chimica U.R.S.S. (1935).

<sup>3)</sup> E. WEDEKIND u. W. ALBRECHT, Ber. 59 (1926), 1726; 60 (1927), 2239.

<sup>4)</sup> Z. B. 43. Mitteilung: G. F. HÜTTIG u. H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 199 (1931), 129.

<sup>5)</sup> Wir sind Herrn Direktor W. STANĚK, Zuckerforschungsinstitut Prag, für die leihweise Überlassung eines Elektromagneten von hoher Feldstärke zu großem Danke verpflichtet.

<sup>6)</sup> W. OSTWALD, Verlag Unesma G. m. b. H. Leipzig.

<sup>7)</sup> G. F. HÜTTIG, D. ZINKER u. H. KITTEL, l. c.

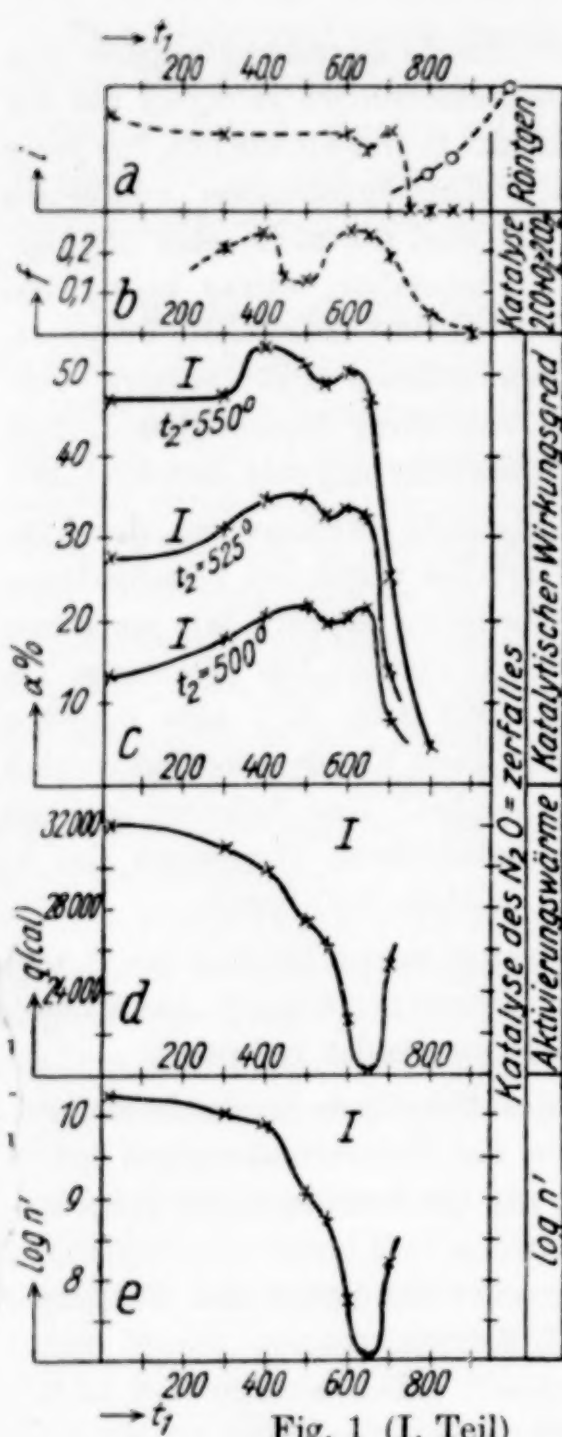


Fig. 1 (I. Teil)

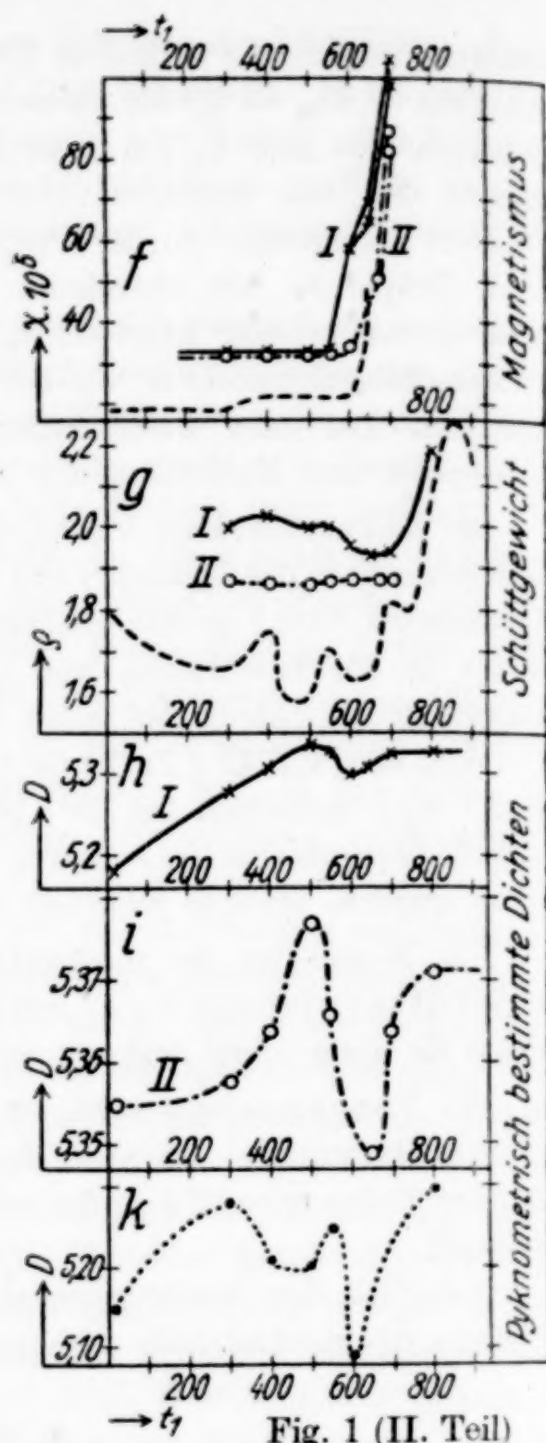


Fig. 1 (II. Teil)

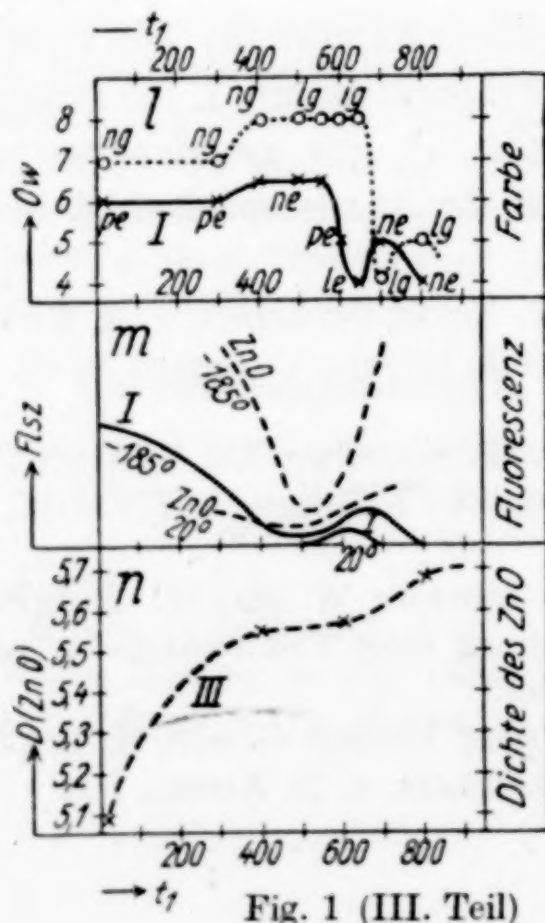


Fig. 1 (III. Teil)



Weise die Darstellungstemperatur ( $= t_1$ ), auf der Ordinatenachse bestimmte Eigenschaften dieser Präparate aufgetragen.

Die Kurven der Felder a und b bringen für Vergleichszwecke schon früher<sup>1)2)</sup> mitgeteilte Ergebnisse anderer Präparatenreihen des Systems  $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ . In dem Felde a gibt die mit  $\times$  bezeichnete Kurve die geschätzten Intensitäten einer für das chemisch unvereinigte Gemisch charakteristischen Debyeogrammlinie an, wohingegen die mit  $\circ$  bezeichnete Linie sich in gleicher Weise auf die Intensität einer, dem kristallisierten Zinkferrit angehörenden Linie bezieht. In dem Felde b sind die katalytischen Wirksamkeiten der gleichen Präparate gegenüber der Reaktion  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$  dargestellt, wobei die auf der Ordinatenachse aufgetragene Größe  $f$  proportional der in der Zeiteinheit gebildeten Kohlendioxydmenge ist.

Die Felder c, d und e beziehen sich auf die katalytischen Fähigkeiten der Präparatenreihe I gegenüber dem Stickoxydulzerfall. In dem Felde c ist der katalytische Wirkungsgrad ( $= \alpha =$  prozentualer Anteil des zersetzten Stickoxyduls) bei den Temperaturen im Katalysatorofen  $= t_2 = 500^\circ$  bzw.  $525^\circ$  bzw.  $550^\circ$  eingezeichnet. Für jedes Präparat sind in dem Temperaturintervall von ungefähr  $t_2 = 400^\circ$  bis  $t_2 = 560^\circ$  bei etwa 10 Temperaturpunkten Messungen ausgeführt worden; die in dem Feld c aufgenommenen Punkte sind durch Interpolation dieser Ergebnisse erhalten worden. Setzt man  $(t_2 + 273) = T_2$  und trägt man  $1/T_2$  auf einer Abszissenachse und die zugehörigen Werte für  $\log_{10} \alpha$  auf der Ordinatenachse auf, so kommt für jedes Präparat die Gesamtheit der Beobachtungen mit einer erheblichen Genauigkeit auf eine Gerade zu liegen, insofern man das Intervall  $\alpha = 1,5\%$  bis  $40\%$  in Betracht zieht. Es ist somit möglich, die Beziehungen zwischen  $\alpha$  und  $T_2$  für ein jedes Präparat durch eine Relation von der Form  $\log_{10} \alpha = -q/T_2 \cdot 1,986 \cdot 2,303 + \log n'$  (ARRHENIUS'sche Gleichung) auszudrücken, wobei  $q$  (cal) und  $n'$  charakteristische Konstanten des Präparates mit bestimmter naturwissenschaftlicher Deutung darstellen. Die einzelnen Präparate sind durch die folgenden Werte für  $q$  bzw.  $\log n'$  gekennzeichnet:

	$q$ (cal)	$\log n'$		$q$ (cal)	$\log n'$
Ungemischtes $\text{Fe}_2\text{O}_3$	37500	11,84	$\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3 \quad t_1 =$	$500^\circ$	27400 9,09
„ $\text{ZnO}$	47800	14,14		$550^\circ$	26400 8,77
$\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3 \quad t_1 =$	$20^\circ$	32200 10,25		$600^\circ$	22650 7,73
	$300^\circ$	31110 10,03		$645^\circ$	20150 7,04
	$400^\circ$	30090 9,93		$700^\circ$	25410 8,15

<sup>1)</sup> H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, l. c.

<sup>2)</sup> G. F. HÜTTIG, D. ZINKER u. H. KITTEL, l. c.

Das bei  $t_1 = 800^\circ$  dargestellte Präparat zeigte eine katalytische Wirksamkeit, welche sich nicht durch die ARRHENIUS'sche Gleichung darstellen läßt. Die übrigen Werte für  $q$  sind in dem Felde d, für  $\log n'$  in dem Felde e graphisch dargestellt.

In dem Felde f sind die magnetischen Massenssuszeptibilitäten ( $=\chi$ ), in dem Felde g die zu diesem Zwecke bestimmten Schüttgewichte ( $=\varrho$ ) eingetragen. Im Bereich der für die magnetischen Messungen angewendeten Feldstärken von 480—1430 Gauss ist die Suszeptibilität der bei den Temperaturen  $t_1 = 20^\circ$  bis einschließlich  $t_1 = 600^\circ$  dargestellten Präparate der Reihe I unabhängig von der Feldstärke. Bei den höher erhitzten Präparaten wurde  $\chi \cdot 10^6$  gemessen:

Präparatenreihe I: bei 480		950	und 1430 Gauss
$t_1 = 600^0$	58,83	58,55	58,63
650 <sup>0</sup>	68,81	67,92	65,98
700 <sup>0</sup>	105,0	103,8	98,4
800 <sup>0</sup>	149,3	142,2	} inkonstant
Präparatenreihe II:			
$t_1 = 600^0$	34,30	34,58	34,58
670 <sup>0</sup>	50,86	50,67	50,64
700 <sup>0</sup>	87,22	85,00	82,34 inkonstant

In dem Felde f und g sind außer den Ergebnissen, welche die Präparatenreihen I und II betreffen, für Vergleichszwecke auch die Ergebnisse einer schon früher<sup>1)</sup> behandelten Präparatenreihe gestrichelt eingezeichnet.

Die Felder h, i und k betreffen die pyknometrisch bestimmten Dichten ( $=D$ ). Es bezieht sich das Feld h auf die Präparatenreihe I, das Feld i auf die Präparatenreihe II und das Feld k auf eine Präparatenreihe, welche in genau der gleichen Weise wie die Präparatenreihe I hergestellt wurde, nur daß hier die Ausgangskomponente „Eisenoxyd“ einen schwach ferromagnetischen Charakter zeigte ( $\chi \cdot 10^6$ ) bei 480 Gauss = 46,73, bei 950 Gauss = 42,43 und bei 1430 Gauss = 36,55. Die für die Präparatenreihe I verwendete Ausgangskomponente „Eisenoxyd“ hatte ein  $D_{25} = 5,247$ , die Komponente „Zinkoxyd“ (Glühverlust = 2,32%) ein  $D_{25} = 5,08$ ; das bei  $t_1 = 700^\circ$  hergestellte Präparat ein  $D_{25} = 5,328$  und das bei  $t_1 = 800^\circ$  hergestellte Präparat ein  $D_{25} = 5,329$ ; die für die Präparatenreihe II verwendete Ausgangskomponente „Zinkoxyd“ hatte ein  $D_{25} = 5,694$ .

Das Feld l gibt die Farbveränderungen innerhalb der Präparatenreihe I und der schon früher<sup>1)</sup> behandelten Präparatenreihe (punktiert)

<sup>1)</sup> H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, I. c.



wieder. Das Feld m gibt ein Bild von den Fluoreszenzintensitäten, wie sie von A. KUTZELNIGG (vgl. die nachfolgende Abhandlung) beobachtet und in bezug auf ihre Stärke ( $= Flsz$ ) geschätzt wurden. Die voll ausgezogenen Kurven beziehen sich auf die Präparatenreihe I, die gestrichelten Kurven auf eine Zinkoxydreihe, welche eine ähnliche thermische Vorbehandlung wie die Glieder der Präparatenreihe I erfuhr, ohne daß jedoch Eisenoxyd zugemischt wurde. Für jede dieser Reihen sind sowohl die bei Zimmertemperatur, als auch die bei der Temperatur der flüssigen Luft angestellten Beobachtungen eingezeichnet. In dem Feld n sind die Dichten einer Zinkoxydreihe, wie sie im Abschnitt 2 als Präparatenreihe III beschrieben ist, eingezeichnet.

### 5. Auswertung

Die schon früher<sup>1)2)</sup> behandelte Präparatenreihe und unsere jetzige Präparatenreihe I sind recht weitgehend vergleichbar. Dies folgt am eindeutigsten aus den magnetischen Messungen (Fig. 1, Feld f). Der plötzliche Anstieg zu hohen paramagnetischen Werten erfolgt bei der früheren Präparatenreihe bei  $t_1 = 600^\circ$  und nicht sehr verschieden hiervon bei der Präparatenreihe I bei  $550^\circ$ . So ist also auch ein Vergleich der katalytischen Wirksamkeiten zulässig; es zeigt sich, daß die katalytischen Wirksamkeiten gegenüber der Kohlendioxydbildung (Feld b) und dem Stickoxydulzerfall (Feld c) den gleichen komplizierten Charakter besitzen. Man wird also annehmen müssen, daß diese beiden Vorgänge durch die gleichen aktiven Stellen verursacht werden oder daß zumindest die Genesis der für die Katalyse der Kohlendioxydbildung einerseits und der für die Katalyse des Stickoxydulzerfalls andererseits maßgebenden Stellen die gleiche ist. Die unterhalb von  $t_1 = 300^\circ$  hergestellten Präparate zeigen eine verhältnismäßig geringe, die oberhalb etwa  $t_1 = 750^\circ$  hergestellten Präparate praktisch gar keine katalytische Aktivität. Die innerhalb des genannten Temperaturintervalls vorbehandelten Präparate zeigen bei  $t_1 = 400^\circ$  und bei  $t_1 = 600^\circ$  ein Maximum der katalytischen Wirksamkeit; zwischen diesen beiden Maxima liegt bei etwa  $t_1 = 550^\circ$  ein Minimum. Das Auftreten eines solchen doppelten Maximums ist eine auch bei anderen Systemen beobachtete Erscheinung. Von dem Entstehen und Vergehen des ersten (bei  $t_1 = 400^\circ$  liegenden)

<sup>1)</sup> H. KITTEL u. G. F. HÜTTIG, l. c.

<sup>2)</sup> G. F. HÜTTIG, D. ZINKER u. H. KITTEL, l. c.

Maximums nehmen weder die magnetischen (Feld f) noch die röntgenspektroskopischen Eigenschaften (Feld a) irgendeine feststellbare Notiz; die Farbe (Feld l) des Präparates zeigt hingegen während des ersten Anstieges gleichfalls eine erste Veränderung. Der Anstieg zum zweiten (bei  $t_1 = 600^\circ$ ) liegenden Maximums geht parallel mit einem Ansteigen der paramagnetischen Eigenschaften des Präparates (Feld f). Das Überschreiten des zweiten Maximums und der Beginn des neuerlichen Abfalles zu niederen Werten erfolgt gleichzeitig mit dem Auftreten der ersten Linien des kristallisierten Zinkferrits im Debyeogramm (Feld a), mit dem erstmaligen Auftreten von ferromagnetischen Eigenschaften (Feld f), mit der erstmaligen prinzipiellen Abweichung der Fluoreszenzeigenschaften von denjenigen des reinen Zinkoxydes (Feld m) und als zeitlich Erstes mit einer neuerlichen grundlegenden Veränderung in der Farbe (Feld l).

Zur Aufklärung der Erscheinung des doppelten Maximums der katalytischen Wirksamkeit stehen die drei folgenden Anschauungen zur Diskussion: 1. Die beiden Maxima sind durch qualitativ und quantitativ gleichartige Zustände der Katalysatoren bedingt. An dem Werden und Vergehen des ersten Maximums sind nur diejenigen Stellen beteiligt, an welchen sich die beiden Komponenten (hier also das Zinkoxyd und Eisenoxyd) berühren. Sobald die Temperaturen des beginnenden Platzwechsels der Moleküle erreicht werden, wiederholt sich der gleiche Vorgang, jedoch unter Einbeziehung aller vorhandenen Moleküle. Zumindest in dem vorliegenden Fall stört an dieser Auffassung die Tatsache, daß die beiden Präparate, denen die beiden Maxima zukommen, durch völlig verschiedene  $q$ -Werte (Feld d) gekennzeichnet sind. 2. Das erste Maximum entspricht einer Aktivierung, wie sie auch an Phasengrenzflächen von Komponenten beobachtet werden kann, welche nicht als Reaktionsziel eine vollkommene chemische Vereinigung haben, wohingegen das zweite Maximum durch Reaktionsprodukte verursacht wird, welche Zwischenstufen auf dem Wege zur chemischen Verbindung im kristallisierten Zustand darstellen. 3. Die beiden Komponenten sind zwar in dem stöchiometrischen Verhältnis, in welchem sie sich chemisch vereinigen, gemischt; bevor aber jedes Molekül der einen Komponente das ihm endgültig zugehörige Molekül der anderen Komponente findet, wird in den einzelnen Bezirken das Mischungsverhältnis ein anderes, vielleicht sogar ein solches mit verändertem Reaktionsziel sein. Wenn einzelne Oberflächenmoleküle einen solchen, dem Gesamtsystem zukommenden Weg betreten,



kann dies zu einem Maximum führen, aus dessen Berichtigung und Betreten des Weges zum richtigen Reaktionsziel ein Minimum mit darauffolgendem neuerlichem Maximum hervorgeht. Die unveröffentlichten Versuche von H. MÖLDNER<sup>1)</sup>, denen zufolge auch ein solches doppeltes Maximum bei einem veränderten Mischungsverhältnis des Zinkoxyds und Eisenoxyds unter sonst unveränderten Umständen beobachtet wird, könnten diese Auffassung stützen.

Die Zerlegung der Werte für die katalytischen Wirksamkeiten in die  $q$ -Werte (Feld d) und  $\log n'$ -Werte (Feld e) zeigt, daß mit steigender Darstellungstemperatur die  $q$ -Werte dauernd absinken; in der zwar üblichen, aber in der zahlenmäßigen Anwendung vielfach bedenklichen Deutung würde dies besagen, daß mit steigender Temperatur eine fortschreitende Verbesserung in der Qualität der katalytisch wirksamen Stellen erfolgt. Das Minimum des  $q$ -Wertes wird bei dem gleichen Präparat erreicht  $t_1 = 650^\circ$ , welches auch der Träger des zweiten Maximums ist; ein noch weiteres Vorerhitzen der Präparate ist mit einem Anstieg der  $q$ -Werte verbunden. Das erste Maximum der katalytischen Wirksamkeit (Feld c,  $t_1 = 400^\circ$ ) prägt sich im Verlauf der  $q$ -Kurve (Feld d) kaum nachweisbar aus, allenfalls könnte der Differentialquotient ( $dq/dt$ ) etwas oberhalb  $t_1 = 400^\circ$  einen Wendepunkt besitzen. Wie fast immer, so verläuft auch hier die  $\log n'$ -Kurve (Feld e) symbat mit der  $q$ -Kurve, ohne jedoch innerhalb unserer Meßbereiche bei konstanter Temperatur ( $t_2$ ) eine Kompensation auf einen konstanten katalytischen Wirkungsgrad ( $\alpha$ ) zu erreichen. Das erste Maximum (bei  $t_1 = 400^\circ$ ) kommt dadurch zustande, daß in dem Gebiet von  $t_1 = 300^\circ$  bis  $400^\circ$  der  $\log n'$ -Wert ganz erheblich langsamer absinkt, als dies zu einer vollständigen Kompensation des Absinkens der  $q$ -Werte in dem gleichen Intervall erforderlich wäre.

In der vorliegenden Mitteilung werden erstmalig auch die Veränderungen innerhalb einer solchen Präparatenreihe durch die pyknometrische Bestimmung von Dichten verfolgt. (Felder h, i und k.) Der Anstieg der Dichte im Bereiche  $t_1 = 20^\circ$  bis  $500^\circ$  entzieht sich der Diskussion, da er bei der Präparatenreihe I (Feld h) im wesentlichen von einem Austreiben der flüchtigen Bestandteile herrührt und selbst bei der Versuchsreihe II ähnliche Effekte mit im Spiele sein könnten. Wichtig ist, daß in dem Gebiete, in welchem die magnetischen Messungen den Beginn und das Fortschreiten der Bil-

<sup>1)</sup> H. MÖLDNER, Dissertation II. Teil, Deutsche Technische Hochschule Prag 1931.

dung von hochparamagnetischen Zuständen anzeigen, auch die Dichten ein Absinken von einem Maximum zu einem Minimum zeigen; dies ist bei der Präparatenreihe II in dem Intervall  $t_1 = 550^\circ$  bis  $650^\circ$ , bei der Präparatenreihe I in dem Intervall  $t_1 = 550^\circ$  bis  $600^\circ$  der Fall. Sobald dann die magnetischen (und im Einklang damit die röntgenspektroskopischen) Messungen das erste Auftreten des ferromagnetischen Zinkferrits anzeigen, steigt auch wieder die Dichte an und nähert sich derjenigen des kristallisierten Zinkferrits<sup>1)</sup>. Die hochparamagnetische Form wird demnach mit einer Dichte gemessen, welche sowohl geringer ist als diejenige des Gemisches der reinen Ausgangskomponenten als auch diejenige des fertigen kristallisierten Zinkferrits. Der Übergang aus dem Gemisch des Zinkoxyds und Eisenoxyds in den kristallisierten Zinkferrit ist also mit einer vorübergehenden, pyknometrisch nachweisbaren Volumenvermehrung der Substanz verbunden. Ähnliche Effekte zeigen auch die Schüttgewichte (Feld g). Daß die Dichten des reinen ungemischten Zinkoxyds bei der gleichen Temperaturvorbehandlung für sich allein diesen Effekt nicht zeigen, lehrt die Fig. 1 n.

Wir sind Herrn Generaldirektor KARL SCHAEFER, Prag, für die verständnisvolle Bereitstellung der Mittel zu dieser und anderen Arbeiten zu herzlichem Dank verpflichtet.

<sup>1)</sup> An unserem auf  $800^\circ$  vorerhitzten Präparat der Reihe I wurde eine Dichte = 5,371 gemessen. Die röntgenspektroskopisch bestimmte Dichte des kristallisierten Zinkferrits beträgt nach S. HOLGERSSON 5,40, nach E. POSNJAK 5,349, nach L. PASSERINI 5,50. (GMELIN's Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl. Eisen, Teil B, S. 1100.) Vgl. hierzu auch die Zusammenstellungen bei W. BILTZ, A. LEMKE u. K. MEISEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 186 (1930), 384.

**Prag,** Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1935.



## **Die Fluoreszenz von Zinkoxyd-Eisenoxyd-Mischpräparaten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur der Wärmebehandlung**

VON ARTUR KUTZELNIGG

An einer Reihe von Zinkoxyd-Eisenoxydpräparaten, die dem Verfasser von Herrn Prof. G. F. HÜTTIG, Prag, vorgelegt wurden<sup>1)</sup>, sollte festgestellt werden, ob die Fluoreszenzfähigkeit des Systems durch die vorhergehende Behandlung beeinflußt wurde.

Aus früheren Untersuchungen war bekannt, daß das hier als Ausgangspräparat verwendete Zinkoxyd, welches durch Zersetzung von basischem Carbonat bei 300° gewonnen wurde, nur schwach fluoresziert<sup>2)</sup>. Durch die Mischung mit Eisenoxyd, welches im filtrierten Ultraviolett dunkel bleibt, wird seine Fluoreszenz vollkommen unterdrückt. Bei den auf 500° und 550° erhitzten Präparaten ist aber immerhin eine schwache Aufhellung zu beobachten. Die noch höher geglühten Gemische bleiben wieder vollkommen dunkel, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß sich hier die Umwandlung in den nicht fluoreszenzfähigen Zinkferrit vollzogen hat.

Da durch Kühlung mit flüssiger Luft das Fluoreszenzvermögen des Zinkoxyds sehr erhöht wird<sup>3)</sup>, war zu erwarten, daß auch die Unterschiede im Verhalten der Mischpräparate durch Tiefkühlung deutlicher gemacht werden könnten, was sich auch bestätigte.

Über die Versuchsanordnung ist zu sagen, daß zur Aufnahme der Pulver kleine Glasbecher von 50 mm Höhe und 15 mm lichter Weite dienten, die mit Hilfe eines Drahtgestelles gleichzeitig in die flüssige Luft getaucht und darnach gleichzeitig zur Beobachtung der Fluoreszenz herausgehoben werden konnten.

Die Ergebnisse der Beobachtungen sind in Tabelle 1 niedergelegt. Die geschätzten Intensitäten sind für Vergleichszwecke in der vorangehenden Abhandlung (Fig. 1 m) graphisch dargestellt.

<sup>1)</sup> Identisch mit der Präparatenreihe I der vorangehenden Abhandlung.

<sup>2)</sup> E. BEUTEL u. A. KUTZELNIGG, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien. IIb, 141 (1932), 444.

<sup>3)</sup> A. KUTZELNIGG, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, IIb, 142 (1933), 728.

Tabelle 1

Nr.	$t_1 =$ Temp. in °C	ZnO aus basischem Carbonat		Nr.	$t_1 =$ Temp. in °C	ZnO/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		a) 20°	b) fl. Luft			a) 20°	b) fl. Luft
1	20	—	—	9	20	schwarz	hellkreß, doch schwächer als 2b
2	300	dunkelocker	leuchtend kreß	10	300	„	ocker, schwächer als 9
3	400	wesentlich dunkler als 2	kreß, dunkler als 2	11	400	„	dunkelbraun, schwächer als 10
4	500	noch dunkler als 3	noch dunkler als 3	12	500	„	noch dunkler als 11
5	550	etwas heller als 4	etwas heller als 4	13	550	dunkelrostbraun	etwas heller als 12
6	600	schmutzig braungelb, heller als 5	schmutzig-gelb heller als 5	14	600	dunkelrostbraun, etwas heller als 13	dunkelocker, etwas heller als 13
7	700	schmutzig grünlichgelb, heller als 6	leuchtend kreß <sup>1)</sup>	15	700	schwarz	schmutzig braungelb
8	800	—	—	16	800	„	schwarz

Die Fluoreszenz des Ausgangspräparates ist als hellkreß zu bezeichnen. Sie wird mit zunehmender Glühtemperatur zunächst schwächer, um zwischen 500° und 550° ein Minimum zu erreichen, steigt dann wieder etwas an bis zu einem Maximum bei 700° und ist bei 800° bereits wieder vollständig erloschen.

An einem reinen Zinkoxydpräparat nämlich (ZnO pro An., Merck) wurde seinerzeit ein ähnliches Minimum der Fluoreszenzstärke, in diesem Falle bei einer vorhergehenden Erhitzung auf 600° festgestellt<sup>2)</sup>. Aus diesem Grunde wurde auch das Verhalten des verschieden hoch erhitzten Zinkoxyds aus Carbonat untersucht. Die Ergebnisse sind gleichfalls in Tabelle und Fig. 1m (vorangehende Abhandlung) aufgenommen. Auch hier tritt ein ausgeprägtes Minimum der Fluoreszenzstärke auf, das ebenso bei den Mischpräparaten zwischen 500 und 550° liegt.

<sup>1)</sup> Im Verlauf der Abkühlung zuerst hellgrün und dann erst allmählich kreß.

<sup>2)</sup> E. BEUTEL u. A. KUTZELNIGG, l. c., 550.

**Wien,** Technologisches Institut der Hochschule für Welthandel.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1935.



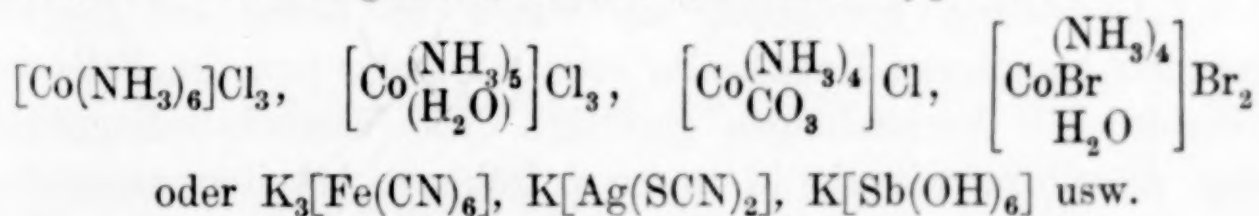
## Eine neue Gruppe von Komplexverbindungen: Verbindungen mit komplexem Anion, deren Zentralion ein komplexes Kation ist

### I. Mitteilung: Komplexe Sulfato- und Oxalato-Anionen mit komplexen Kobalt-Kationen als Zentralionen

Von H. BRINTZINGER und H. OSSWALD

Bekanntlich unterscheidet man zwei Arten von komplexen Salzen, solche mit komplexem Kation — die Einlagerungsverbindungen — und solche mit komplexem Anion — die Anlagerungsverbindungen. Die Bestandteile eines solchen komplexen Salzes sind nach WERNER Zentralatom und die diesem zugeordneten Liganden, die zusammen das komplexe Ion bilden; diesem komplexen Ion zugehörig ist die seiner Ladung entsprechende Zahl entgegengesetzt geladener Ionen.

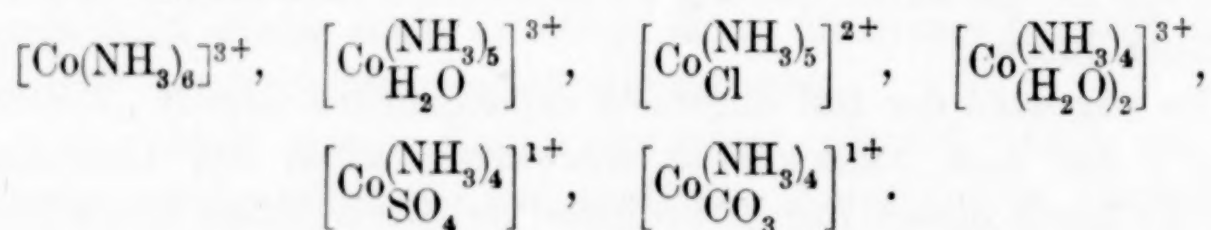
Es war wohl der fast allgemein angenommene Begriff „Zentralatom“, der dem gedanklichen Vorwärtsschreiten des Chemikers über die durch diesen Begriff bedingte verhältnismäßige Einfachheit der Zusammensetzung komplexer Verbindungen hinaus eine Grenze gesetzt hat. Nur einfache Elementionen, also Eisen-, Kupfer-, Kobalt-, Chrom-, Bor- und andere elektrisch geladene Atome sind nach dieser Auffassung in der Lage, eine mehr oder weniger große Anzahl von Liganden unter Bildung von komplexen Ionen zu binden. Die bisher bekannten Komplexsalze entsprechen deshalb — sofern es sich nicht um die komplizierteren mehrkernigen Verbindungen handelt — etwa folgenden, relativ einfachen Typen:



Macht man sich aber von dem Vorurteil frei, daß nur ein elektrisch geladenes Atom als Zentralatom fungieren könne und führt man dafür den Begriff des Zentralions — und zwar mit allen Konsequenzen, die sich aus diesem Begriff ergeben — in die Kom-

plexchemie ein, so muß man zu der Erkenntnis kommen, daß es eine große Gruppe bisher noch unbekannter Komplexverbindungen geben muß: komplexe Salze mit komplexem Anion, bei denen an Stelle eines einfachen positiv geladenen Zentralions der bisher bekannten Art ein komplexes Kation als Zentralion steht. Diese neue Gruppe von Komplexverbindungen ist bei der sehr großen Zahl der als Zentralion einföhrbaren komplexen Kationen, der ebenfalls großen Zahl von Liganden, die komplex an diese Zentralionen gebunden werden können, sowie der zahlreichen an diese so entstehenden neuen komplexen Anionen ionogen bindbaren Kationen ungemein mannigfaltig. Sicher werden viele Hunderte, vielleicht auch über tausend solcher neuen Komplexverbindungen existenzfähig sein. Mit ihrem Nachweis mit Hilfe der Dialysenmethode und ihrer daran anschließenden präparativen Darstellung und weiteren Untersuchung sind wir zur Zeit beschäftigt.

Im folgenden berichten wir über einige Komplexverbindungen der neuen Gruppe, deren Zentralionen komplexe Kobaltkationen und deren Liganden Sulfat- bzw. Oxalationen sind. Als Zentralionen wurden angewandt:



Die Gewichte dieser Ionen haben wir in einer vor kurzem veröffentlichten Untersuchung als diesen Formulierungen entsprechend festgestellt<sup>1)</sup>.

Die mit Hilfe der Dialysenmethode auf das Vorhandensein der neuen Komplexverbindungen zu untersuchenden Lösungen wurden durch Auflösen der als Nitrate, Chloride oder Sulfate<sup>2)</sup> vorliegenden komplexen Kobaltverbindungen in einer 4 n-(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- bzw. 3 n-K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Lösung gewonnen, sie waren in bezug auf die zugegebenen komplexen Kobaltsalze etwa 0,1 molar bzw. im Falle der schwerlöslichen Verbindungen gesättigt. Die Versuchsbedingungen waren dieselben, wie sie in unseren früheren Arbeiten angegeben

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 315.

<sup>2)</sup> Das Anion des zugegebenen Kobaltsalzes ist hier ohne Bedeutung für die neuzubildende Verbindung. Wir haben in manchen Fällen verschiedene Salze desselben komplexen Kations angewandt.



sind<sup>1)</sup>; als Membran diente Kuprophan, Qualität 15, als Bezugsion  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  0,1-molar, das unter genau denselben Bedingungen bestimmt wurde wie die zu untersuchende Verbindung. Die Dialysenkoeffizienten eines jeden komplexen Ions wurden etwa 6mal bestimmt durch je zwei  $\frac{1}{2}$ -, 1- und  $1\frac{1}{2}$ -stündige Dialysen. Der Gehalt der Lösungen an Kobalt wurde jodometrisch nach L. MALAPRADE<sup>2)</sup> ermittelt. Die nach  $\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{t \cdot \log e}$  jeweils bestimmten 6 Dialysenkoeffizienten wurden für jedes komplexe Kobaltion praktisch gleich gefunden, die neuen Komplexverbindungen lagen also praktisch einheitlich in den Lösungen vor. Ein Gang in den Dialysenkoeffizienten eines Komplexions hätte angezeigt, daß das Kobalt in mindestens zwei verschiedenen Verbindungen in der Lösung vorhanden ist. Die Gewichte  $M_x$  der neuen komplexen Ionen wurden erhalten aus den Dialysenkoeffizienten  $\lambda_x$  dieser Ionen und dem unter denselben Bedingungen ermittelten Dialysenkoeffizienten  $\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$  des Bezugsions  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  mit dem Ionengewicht 112 nach  $M_x = \frac{(\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}})^2}{(\lambda_x)^2} \cdot M_{\text{S}_2\text{O}_3}$ . Die erhaltenen Resultate sowie die aus den gefundenen Ionengewichten abzuleitenden Formulierungen für die neuen komplexen Anionen sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Tabelle 1  
Sulfatverbindungen

In 4 n-(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> gelöstes Kation	$\lambda_x$	$\lambda_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$	Ge- funden	Ionengewicht berechnet für
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	0,2719 ± 0,0002	0,5973	541	[ [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>5-</sup> 545
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>3+</sup> H <sub>2</sub> O	0,2587 ± 0,0009	0,5714	546	[ [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>5-</sup> 546
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup> Cl	0,3100 ± 0,0020	0,6947	563	[ [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>6-</sup> 564
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>3+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	0,2812 ± 0,0016	0,6248	554	[ [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>5-</sup> 547
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>1+</sup> SO <sub>4</sub>	0,2912 ± 0,0021	0,6782	608	[ [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>7-</sup> 607
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>1+</sup> CO <sub>3</sub>	0,3012 ± 0,0003	0,6801	572	[ [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>7-</sup> 571

<sup>1)</sup> H. BRINTZINGER u. H. OSSWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 312; vgl. auch die dort aufgeführten früheren Arbeiten.  
<sup>2)</sup> L. MALAPRADE, Bull. Soc. chim. **7** (1930), 405.

Tabelle 2  
Oxalatoverbindungen

In 3 n-K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> gelöstes Kation	$\lambda_x$	$\lambda_{S_2O_5^{2-}}$	Ge- funden	Ionengewicht berechnet für
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup>	Nicht untersucht, da in K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Lösung praktisch unlöslich			
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sup>3+</sup>	0,2900 ± 0,0015	0,6238	519	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (H <sub>2</sub> O)](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>5-</sup> 514
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3+</sup>	0,3356 ± 0,0040	0,7164	511	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>5-</sup> 515
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>1+</sup>	0,2932 ± 0,0029	0,6557	561	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> ](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> <sup>7-</sup> 575
[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> ] <sup>1+</sup>	0,3748 ± 0,0038	0,5880	276	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> CO <sub>3</sub> ](C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sup>1-</sup> 275

Die Lösung sowohl von [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als auch von [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 3 n-K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ergab auch bei mehrfacher Bestimmung stets ein Ionengewicht, das [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>CO<sub>3</sub>](C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>1-</sup> entspricht. Es bildet sich hier also ein neues komplexes Anion mit der Koordinationszahl 6, in welchem zwei zweiwertige Anionen als jeweils einzählige Liganden gebunden sind. In allen übrigen Fällen wurden dagegen die neuen komplexen Sulfato- bzw. Oxalatoanionen mit einem komplexen Kation als Zentralion gefunden. Die Nomenklatur der neuen Verbindungen macht keine Schwierigkeiten. Da das Zentralion der komplexen Anionen selbst ein Zentralion besitzt, muß in der Nomenklatur also auch die Wertigkeit dieses inneren Zentralions zum Ausdruck kommen. K<sub>5</sub>[Co(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>4</sub> würde also z. B. heißen Kalium-tetraoxalato-diaquo-tetrammino-kobaltiat.

Der Justus Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

**Jena**, Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der Universität, den 9. Mai 1935.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Mai 1935.



Über die Systeme Alkalioxyd- $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ . III.<sup>1)</sup>Die Einwirkung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$   
auf Kaliumdi- und Tetrasilikat

Von CARL KRÖGER und ERNST FINGAS

Mit 6 Figuren im Text

Schon in unserer ersten Arbeit konnten wir zeigen, daß zwischen  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sich unter Beteiligung von Schmelzphase das Gleichgewicht  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$  einstellt, dessen Ablauf in den homogenen Schmelzen des Systems  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  im Temperaturbereich von  $900-1000^\circ$  schon von NIGGLI<sup>2)</sup> näher untersucht worden war. Es galt nun festzustellen, ob bei niederen Temperaturen noch weitere stabile Gleichgewichte vorliegen, d. h. inwieweit  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  noch mit  $\text{CO}_2$  zu reagieren vermag, ob dabei neue Phasen auftreten und inwieweit die bei der Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{K}_2\text{CO}_3$  beobachteten Gleichgewichtsdrucke einem stabilen oder instabilen System angehören. Soweit Schmelzen an den Gleichgewichten beteiligt sind, galt es, die genauen Konzentrationsbereiche zu ermitteln, innerhalb derer die Gleichgewichte di- bzw. monovariant sind, d. h. einfach oder doppelt gesättigte Schmelzen vorliegen. Die genaue Kenntnis der Bedingungen dieser heterogenen Gleichgewichte ist ja um so mehr erwünscht, als durch sie weitgehendst die Vorgeschichte der für das Erschmelzen von Gläsern in Frage kommenden Gemenge bestimmt wird.

Die Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 

Die bei unseren früheren Versuchen mit  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{K}_2\text{CO}_3$ -Gemischen erhaltenen Gleichgewichtsdrucke waren mit glasigem Disilikat als Ausgangssubstanz erhalten worden. Da bei den in Frage kommenden Temperaturen die Kristallisationsgeschwindigkeit des glasigen Disilikats jedoch schon sehr erheblich ist, so entsprechen

<sup>1)</sup> I. Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 12;  
II. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Festschrift der Technischen Hochschule Breslau 1935.

<sup>2)</sup> P. NIGGLI, Z. anorg. Chem. **84** (1914), 229.

diese Gleichgewichtsdrucke, wie auch noch weiter unten gezeigt wird, denen, die mit kristallinem  $K_2Si_2O_5$  als Bodenkörperphase erhalten werden, also dem monovarianten Gleichgewicht  $[K_2Si_2O_5] + K_2CO_3 = 2[K_2SiO_3] + (CO_2)$ , wobei unter  $K_2CO_3$ , die an  $K_2Si_2O_5$  und  $K_2SiO_3$  gesättigte Schmelze zu verstehen ist. Die Aufnahme von  $CO_2$  haben wir dementsprechend ebenfalls an einem  $K_2Si_2O_5$  gemessen, das wie früher<sup>1)</sup> durch Zusammenschmelzen des entsprechenden Molgemisches von Carbonat und Quarz erhalten wurde. 1 g dieses feinst gepulverten Disilikates wurde in einem Cu-Rohr in die Manometerapparatur<sup>2)</sup> eingefüllt und durch Abpumpen der Feuchtigkeitsdrucke bei 800° getrocknet. Darauf wurde die Temperatur

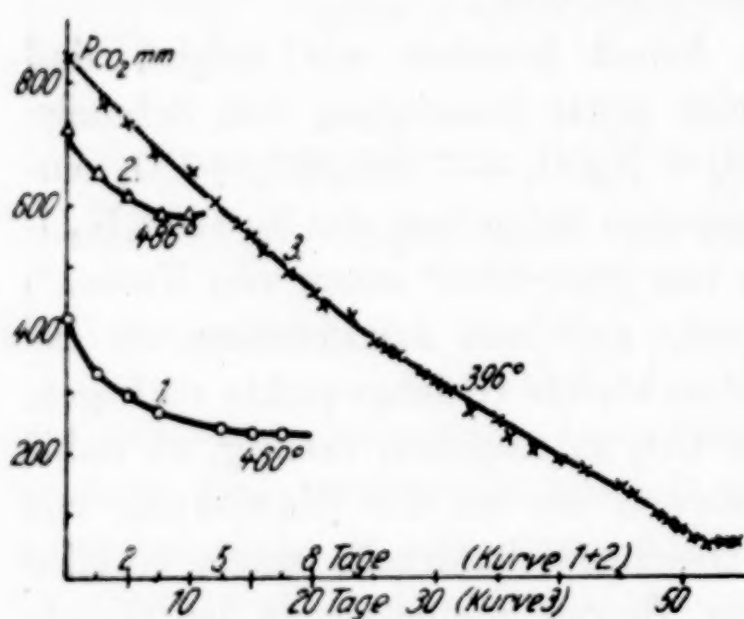


Fig. 1

auf 80° erniedrigt und ein  $CO_2$ -Druck von 845 mm vorgelegt. Es setzt eine sehr langsame  $CO_2$ -Absorption ein. Die Temperatur wurde deshalb auf 182° und dann auf 396° gesteigert. Dabei war trotz dieser Temperaturerhöhung der Druck innerhalb 16 Stunden auf 840 mm zurückgegangen. Die dann bei 396° einsetzende sich bis zur Einstellung des konstanten Endwertes von 55 mm

über 1560 Stunden hinziehende  $CO_2$ -Absorption, gibt die Kurve 3 der Fig. 1 wieder. Wie die nur schwache Durchbiegung dieser Kurve zeigt, erfolgt die Absorption ziemlich gleichmäßig, bis der Endwert erreicht ist, dessen Konstanz 78 Stunden überprüft wurde. Bei Erhöhung der Temperatur auf 448° stellte sich innerhalb 8 Stunden ein konstanter Wert von 98 mm ein. Nun wurden erneut 411 mm  $CO_2$  vorgelegt und die Temperatur auf 460° gesteigert; die  $CO_2$ -Absorption ist jetzt innerhalb 168 Stunden beendet und der konstante Endwert bei 230 mm erreicht (vgl. Kurve 1, Fig. 1). Nun wurde die Temperatur auf 493° erhöht, der Druck steigt innerhalb 26 Stunden auf 307 mm. Die Temperatur wurde etwas erniedrigt, 487°, und 726 mm  $CO_2$  vorgelegt. Der jetzt sich nach 96 Stunden einstellende konstante Enddruck liegt bei 583 mm (Kurve 2, Fig. 1).

<sup>1)</sup> C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 35.

<sup>2)</sup> C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 270.



Zeichnet man diese konstanten Endwerte der  $\text{CO}_2$ -Absorption in ein  $p$ - $t$ -Diagramm ein (vgl. die Kreise, Fig. 2), so ordnen sie sich zu einer Kurve, der Kurve  $d$ , Fig. 2. Pumppt man den letzten Enddruck von 583 mm ab und erniedrigt die Temperatur auf  $433^\circ$ , so stellt sich innerhalb 5 Stunden ein konstanter Druck von 130 mm ein, bei

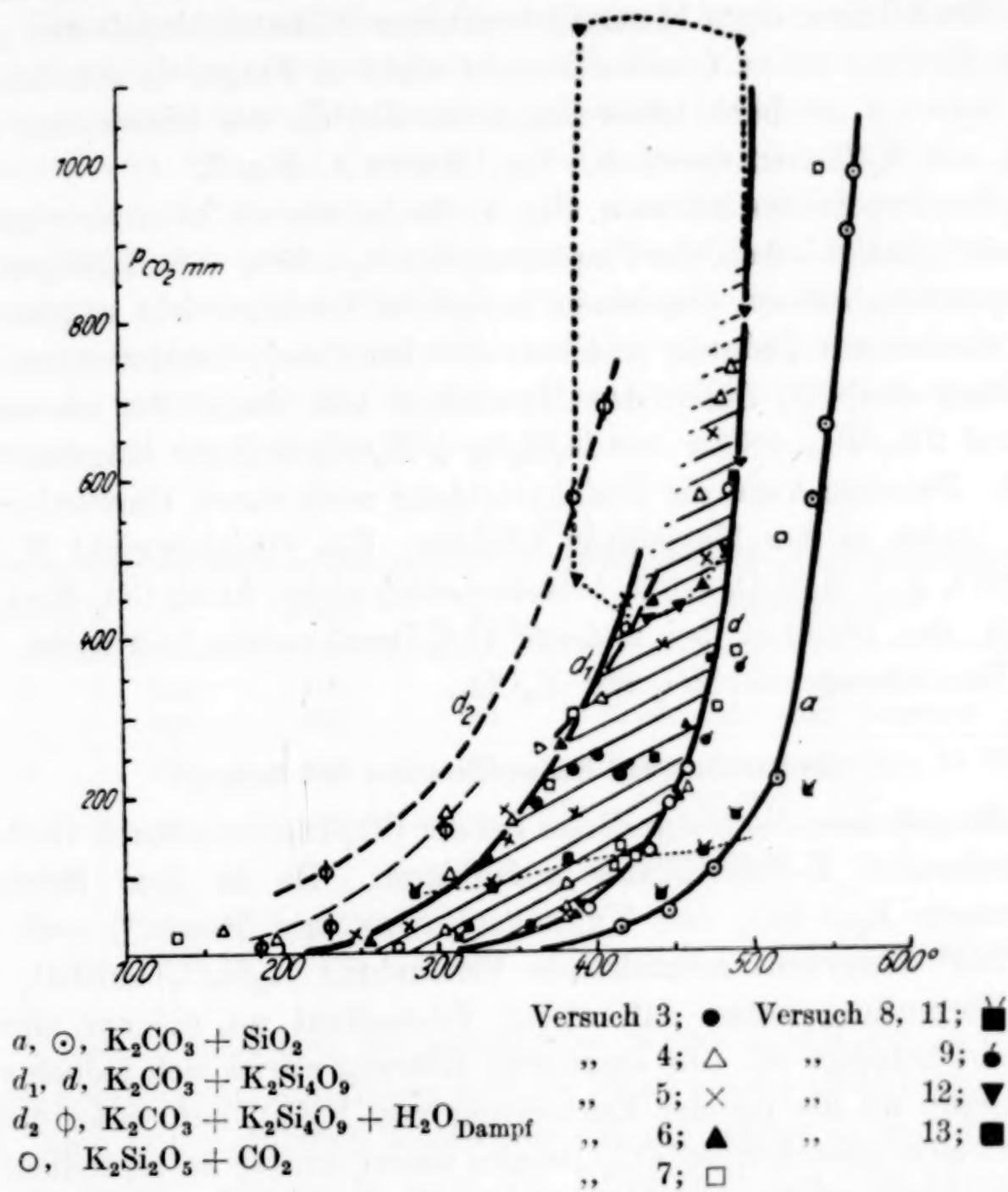


Fig. 2

Erhöhung auf  $450^\circ$  innerhalb 96 Stunden ein konstanter Druck von 188 mm. Diese beiden Drucke fallen auch auf die Kurve  $d$ , Fig. 2, während die nach den ersten beiden Absorptionen bei etwas höherer Temperatur sich vom System einstellenden Drucke (98 mm bei  $448^\circ$ , 307 mm bei  $493^\circ$ ) diese Kurve nicht ganz erreichen: eine Erscheinung, die bei dieser Art Reaktionen von uns häufiger beobachtet worden ist<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die  $\text{CO}_2$ -Absorption durch  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . C. KRÖGER u. E. FINGAS, Jubiläums-Festschrift der Technischen Hochschule Breslau, 1935, S. 297.

Nach Beendigung dieser Versuche war die Substanz zu einem festen Kern zusammengebacken, eine  $\text{CO}_2$ -Bestimmung an 0,54 g ergab eine Gasentwicklung von  $6,1 \text{ cm}^3$   $0^\circ/760 \text{ mm}$ ; oder  $11,3 \text{ cm}^3/\text{g K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Das entspricht einer etwa 11 Mol-%igen Umsetzung des in 1 g  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  enthaltenen  $\text{K}_2\text{O}$  zu  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Diesem äquivalent muß dann also die Bildung eines kieselsäurereicheren Silikates eingetreten sein. Eine Bildung freien Quarzes kommt nicht in Frage, da die Drucke der Kurve *d* erheblich höher liegen, als die, die der Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{K}_2\text{CO}_3$  entsprechen. Vgl. Kurve *a*, Fig. 2.

Die Drucke der Kurve *a*, Fig. 3, die ja, wie wir in unserer ersten Arbeit<sup>1)</sup> gezeigt haben, der Umsetzung  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$  entsprechen, müssen also einem instabilen Gleichgewicht angehören. Sie werden nur dadurch erhalten, daß bei diesen Temperaturen die Bindung des  $\text{CO}_2$  durch das Metasilikat und damit der reversible Prozeß  $2\text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{K}_2\text{CO}_3$  äußerst langsam verläuft. Daneben kann die Disilikatbildung noch durch Einwanderung von Quarz in das Metasilikat erfolgen. Ein Gleichgewicht  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$  besteht jedoch nicht, da die  $\text{CO}_2$ -Bindung durch das Disilikat bei anderen  $\text{CO}_2$ -Druckwerten haltmacht, als die Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

#### Die Reaktion von Kaliumtetrasilikat mit Carbonat

Es galt nun, die Natur dieses bei der  $\text{CO}_2$ -Bindung durch Disilikat entstehenden K-Polysilikates aufzuklären. Da in dem Schmelzdiagramm  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  von KRACEK, BOWEN und MOREY<sup>2)</sup> noch die bei  $765^\circ$  kongruent schmelzende Verbindung  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  auftritt, lag die Vermutung nahe, daß dieses Tetrasilikat an obigem Gleichgewicht beteiligt sei. Die eindeutige Klärung erwies sich jedoch sehr schwierig, da die bei der Einwirkung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  auf dieses Tetrasilikat sich einstellenden  $\text{CO}_2$ -Drucke zuerst schwer zu reproduzieren waren, bis die Rolle verschiedener Faktoren, wie frische Oberflächen, Gegenwart von Wasserdampf, verursacht durch die Hygroskopizität des Produktes, Aggregatzustand, glasig-kristallin, eindeutig erkannt worden war.

Zur Darstellung des Tetrasilikates wurde ein Gemisch von 1 Mol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  mit 4 Molen Quarz bei  $700-750^\circ$  erhitzt. Nach 8 Stunden war ein 65%iger  $\text{CO}_2$ -Verlust eingetreten. Die gesinterte

<sup>1)</sup> C. KRÖGER u. E. FINGAS, l. c., S. 28.

<sup>2)</sup> F. C. KRACEK, N. W. BOWEN u. G. W. MOREY, Journ. of physical. Chem. **33** (1929), 1857.



Substanz wurde darauf nochmals verrieben und unter Entbindung der restlichen  $\text{CO}_2$  bei  $765^\circ$  eingeschmolzen. Nach dem Abkühlen wurde das Tetrasilikat als Glas erhalten. Erwähnt mag werden, daß NIGGLI<sup>1)</sup> bei einer ähnlichen Erhitzungssynthese stets nur  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und restierenden Quarz erhielt.

Die mit Carbonat, im Molverhältnis 1:3 gemischt, erhaltenen Reaktionsdrucke erweisen jedoch, daß hier eine neue Verbindung vorliegt, denn diese Drucke sind erheblich höher als die der Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf Carbonat. Die folgende Tabelle 1 gibt diese Drucke von 2 Versuchen wieder. Da das Tetrasilikat sehr hygroskopisch ist und beim Verreiben stark Feuchtigkeit anzieht, wurden die ersten Drucke bei  $200^\circ$  bzw.  $250^\circ$  beim 2. Versuch abgepumpt. Das zum 2. Versuch benutzte Tetrasilikat war vorher noch mit 10% seines Gewichtes mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  8 Stunden bei  $700^\circ$  im Platintiegel getempert, bis die gesamte  $\text{CO}_2$  ausgetrieben war.

Tabelle 1

Versuch	$t^\circ$	$p$ mm	Einstellzeit in Stdn.	Bemerkungen
1	230	103	24	5 Minuten abgepumpt Noch nicht ganz konstant
	409	689	48	
2	390	576	31	Temperatur erniedrigt, 10 Minuten abgepumpt
	305	155	47	Temperatur erniedrigt, 5 Minuten abgepumpt
	185	9	24	
	230	35	24	
	400	76	35	

Diese Drucke gibt die gestrichelte Kurve  $d_2$  der Fig. 2 wieder. Nach dem zweiten Abpumpen sind die Drucke nicht mehr reproduzierbar, man erhält dagegen solche, die auf die Kurve  $d_1$  und  $d$ , Fig. 2 fallen, wovon letztere ja auch die Enddrucke der  $\text{CO}_2$ -Absorption durch  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  wiedergibt. Es galt daher festzustellen, inwieweit diese höheren Drucke und ihre auffallend rasche Einstellung durch die Gegenwart von Feuchtigkeit bedingt sind.

Bei den beiden nächsten Versuchen wurde daher das Tetrasilikat zuerst in der Manometerapparatur bei  $400^\circ$  von jeder Feuchtigkeit befreit. Die Mischung mit Carbonat erfolgte in einem verschlossenen Glasröhrchen. Das Tetrasilikat für Versuch 3 war nicht erschmolzen, sondern durch Tempern von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  bei  $750^\circ$  hergestellt.

<sup>1)</sup> P. NIGGLI, Z. anorg. Chem. 84 (1914), 251.

Dabei tritt teilweise Sinterung ein, so daß das Produkt nach dem Abkühlen zum geringeren Teil mit Glas durchsetzt ist.

Tabelle 2

Versuch 3. Mischungsverhältnis  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 : \text{K}_2\text{CO}_3$  1:4. Vergl. die ausgefüllten Kreise der Fig. 2

$t^\circ$	$p$ mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkungen
330	125	30	24	
360	190	110	24	
385	235	168	72	
345	175	96	24	
400	247	72	24	

Versuch 4. Mischungsverhältnis  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 : \text{K}_2\text{CO}_3$  1:1. Vgl. die Dreiecke der Fig. 2

390	224	96	—	Noch ansteigend
302	172	72	24	Substanz verrieben
405	319	120	48	
306	95	144	48	
160	32	120	72	4 Minuten abgepumpt
195	18	45	24	
345	165	72	24	
469	576	312	—	Druck abgezogen
302	23	48	24	" "
302	22	48	24	
254	18	24	16	
380	82	48	24	" "
380	54	48	24	" "
380	43	72	24	
485	698	552	35	
490	736	120	48	
(419	727	96	90)	Nicht reversibel, Druck abgezogen
480	145	—	—	Carbonat fast verbraucht

Auf die Wiedergabe eines anderen, ähnlichen Versuches (Versuch 5) sei hier verzichtet. Die Drucke finden sich als Kreuze in Fig. 2 eingetragen.

Die Drucke dieser Umsetzung sind also anfangs gut reversibel. Die höheren Drucke beanspruchen zu ihrer Einstellung erhebliche Zeiten, während die Einstellung der niederen verhältnismäßig rasch erfolgt. Um die Druckeinstellung durch Verreiben der Substanz beschleunigen zu können, wurde, um jede Beeinflussung der beobachteten Drucke durch Wasserdampf zu vermeiden (da beim Verreiben stets etwas Feuchtigkeit angezogen wird), in die Manometerapparatur über dem Kupfereinsatzrohr, das zur Aufnahme der Substanz dient, noch ein Reagenzglas mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  eingeführt<sup>1)</sup>. Die jetzt an einem Gemisch 1,67 g  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die Fig. 1 bei C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. 212 (1933), 270. Das Röhrchen mit Phosphorpentoxyd befand sich an der Stelle  $p-s$ .



+ 0,691 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1 : 1) beobachteten Drucke gibt die folgende Zusammenstellung. Ferner wurde die entwickelte Kohlensäure in das evakuierte Gassammelgefäß abgezogen, so daß die dem System entzogene Kohlensäure in Rechnung gesetzt werden konnte. Dem eingewogenen Carbonat entsprechen  $0,22 \text{ g CO}_2 = 112 \text{ cm}^3 0^\circ/760 \text{ mm}$ .

Tabelle 3

Versuch 6. Mischungsverhältnis 1 : 1. Vgl. die schwarzen Dreiecke der Fig. 2

$t^\circ$	$p \text{ mm}$	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkungen
377	268	48	18,5	
437	440	94	24	Druck abgezogen: $8,53 \text{ cm}^3 0^\circ/760$ = 7,6%iger Umsatz d. Carbonats
377	40	48	18	
468	465	384	24	Druck abgezogen: $8,05 \text{ cm}^3 =$ 7,2% Substanz neu verrieben
460	286	32	8	Druck abgezogen: $4,27 \text{ cm}^3 =$ 3,8%
460	205	40	24	Druck abgezogen: $2,37 \text{ cm}^3 =$ 2,2% Substanz (lockeres Pulver) neu verrieben
456	195	90	24	

Die Substanz bleibt also während des Versuches ein lockeres Pulver, jedoch wird durch öfteres erneutes Verreiben die Druckeinstellung stark gefördert.

Aus diesen Versuchen geht also eindeutig hervor, daß der bivariate Charakter der Umsetzung des Tetrasilikates mit Carbonat nicht durch das vom Tetrasilikat gebundene Wasser hervorgerufen wird, sondern daß feste Lösungen vorliegen müssen. Es mag noch erwähnt werden, daß trotz dieser Wasseranziehung das verriebene Tetrasilikat, sowie die Tetrasilikat-Carbonatgemische trocken aussehen. Die Gegenwart größerer Feuchtigkeitsmengen wie bei Versuch 1 und 2 ruft dagegen eine Erhöhung der beobachteten Drucke bis zu Werten der Kurve  $d_2$  (Fig. 2) hervor. Das Wasser ist höchstwahrscheinlich kristallwasserartig gebunden, und hat nicht eine Aufspaltung (Hydrolyse) der Verbindung bewirkt. Jedoch wird es erst bei den höheren Temperaturen restlos abgegeben. Der Versuch 6 zeigt ferner, daß bei  $460^\circ$  nach 20,3%igem Carbonatumsatz die Drucke, die jetzt der Kurve  $d$ , Fig. 2 entsprechen, scheinbar reproduzierbar werden.

Die nächstliegende Deutung dieser Divarianz wäre die, daß das glasige Tetrasilikat das Disilikat in fester Lösung aufnimmt, während ja kristallines  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ ,  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  in fester Lösung nicht aufzunehmen

vermag<sup>1)</sup>. Spätere Beobachtungen weisen jedoch darauf hin, daß diese Annahme nicht zutreffen dürfte.

Vorher soll jedoch noch geprüft werden, ob entglastes oder durch Tempern des entsprechenden molaren Gemisches von Carbonat-Kieselsäure unterhalb 765°, dem Schmelzpunkt des Tetrasilikats, hergestelltes kristallines Tetrasilikat ebenfalls dieselben Reaktionsdrucke mit  $K_2CO_3$  liefert (vgl. dazu auch Versuch 3).

Entglast wurde das Tetrasilikat, das in diesem Falle mit 5%  $K_2CO_3$ -Überschuß über dem entsprechenden molaren Gemisch von Carbonat und Kieselsäure hergestellt und bei  $\sim 775^\circ$  eingeschmolzen worden war, durch je 4tägiges Tempern bei 700 und 500°.

1,004 g dieses Tetrasilikates mit 0,415 g  $K_2CO_3$  lieferten dann die folgenden Drucke, nachdem bei 200° 15 Minuten lang abgepumpt worden war, um das absorbierte Wasser zu entfernen.

Tabelle 4  
Versuch 7. Mischungsverhältnis 1:1. Vgl. weiße Quadrate, Fig. 2

$t^\circ$	$p$ mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkungen
367	255	22	3	Druck abgezogen
370	210	96	24	
385	298	19	4	
(50	140	5	—)	
400	318	20	2	Temperatur auf 100° erniedrigt, 10 Minuten abgepumpt
420	405	96	24	
100	10	15	—	
130	22	15	—	
415	130	21	15	Substanz verrieben
425	122	32	8	5 Minuten abgepumpt
410	108	24	8	Druck abgezogen
478	302	20	2	„ „
455	250	46	24	
490	381	24	4	
520	517	48	24	
550	985	120	48	Temp. erniedrigt, Druck schlecht reversibel

Es werden hier also dieselben hohen Drucke wie beim glasigen Tetrasilikat beobachtet, ebenfalls die Abnahme mit steigendem Umsatz, bis sich die Drucke der Kurve  $d$ , Fig. 2 einstellen. Das bei 520 und 550° nicht ganz die Drucke der Kurve  $d$  erreicht werden, liegt daran, daß verabsäumt wurde, nochmals zu verreiben.

Daß jedoch gerade bei den kristallinen Produkten, wenn sie nicht durch genügendes Tempern homogenisiert sind, und wenn nicht

<sup>1)</sup> F. C. KRACEK, N. W. BOWEN u. G. W. MOREY, l. c.



durch öfteres Verreiben für frische Oberflächen gesorgt wird, die Druckeinstellung erheblich schlechter sich vollzieht, ja mitunter nicht die wahren Umsetzungsdrucke erreicht, zeigen die folgenden Versuche.

1,38 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 2,4 g  $\text{SiO}_2$  wurden auf  $630^\circ$  erhitzt. Innerhalb 24 Stunden war dabei die gesamte Kohlensäure entbunden worden. Die Substanz war zu einem festen Kuchen zusammengebacken, ohne jedoch Schmelzansätze zu zeigen. Der Kuchen wurde verrieben und bei  $600^\circ$  getempert. Dabei tritt wieder ein starkes Zusammenbacken ein, das erst nach 8tägigem Tempern bei 4maligem Verreiben unterbleibt. Dieses Zusammenbacken mußte demnach durch Eindiffusion der noch freien Kieselsäure in das Kaliummeta- und Disilikat hervorgerufen sein. Mischt man dieses  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Molverhältnis 3:1) durch Schütteln im Glasröhrchen (um das Anziehen von Feuchtigkeit zu vermeiden), dann erhält man nach dem Einfüllen in die Manometerapparatur die folgenden Drucke.

	$t^\circ$	$p$ mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.
Vers. 8	285	76	42	24
	333	83	72	48
	470	126	48	20

Der erste Druck erreicht also dieselbe Höhe, wie beim glasigen Tetrasilikat, Kurve *d*, Fig. 2. Mit steigender Temperatur tritt aber nur eine schwache Druckzunahme ein, dadurch bedingt, daß beim Schütteln im Röhrchen eine unvollkommenere Berührung zwischen den beiden Reaktionspartnern erreicht wird, als beim Verreiben. Dieselbe Erscheinung zeigte sich an einem nur durch 3tägiges Tempern bei  $630^\circ$  hergestellten Tetrasilikat. 1,67 g dieses Tetrasilikates wurden mit 0,691 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1:1) verrieben, in die Manometerapparatur eingefüllt und folgende Drucke bei Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$  (vgl. oben) gemessen.

	Molares Verhält.	$t^\circ$	$p$ mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkungen
Vers. 9	1:1	415	228	45	24	
		470	264	72	24	
		494	360	24	18	
Vers. 10	1:3	272	97	18	16	
		377	107	24	18	
		494	135	22	—	Subst. neu verrieben
		290	14	6	3	
		450	36	24	3	
		515	66	18	—	

Daß hier eine Reaktionshemmung vorliegt, und diese Drucke nicht die wahren Gleichgewichtsdrucke des kristallinen Tetrasilikates sind, ergibt sich auch daraus, daß wie vorstehend durch Tempern bei 600—650° hergestelltes Tetrasilikat beim 24stündigen Erhitzen mit  $K_2CO_3$  im Molverhältnis 6:1, im Platintiegel auf 360° alle Kohlensäure ausgetrieben wird. Bei Anwendung eines Molgemisches 6:2 werden nur ungefähr 50% der Kohlensäure ausgetrieben. Das ist nur möglich, wenn die Umsetzungsdrucke des kristallinen Tetrasilikates auch den Kurven  $d_1$ — $d$ , Fig. 2 entsprechen.

**Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf ein äquimolares  $K_2Si_4O_9$ — $K_2Si_2O_5$ -Gemisch**

Die vorstehenden Versuche haben also eindeutig erwiesen, daß bei der Einwirkung von  $K_2CO_3$  auf  $K_2Si_4O_9$  zuerst ein bivariantes Gleichgewicht auftritt. Das Absinken der Drucke mit steigendem Umsatz wird weder durch Reaktionshemmung, noch durch Auftreten von Schmelzen bedingt. Die Divarianz kann also nur dadurch bedingt sein, daß entweder  $K_2CO_3$  oder  $K_2Si_4O_9$  (oder beide) ein bestimmtes Lösungsvermögen für  $K_2Si_2O_5$  besitzen. Daß  $K_2Si_2O_5$  das Reaktionsprodukt ist, wird weiter unten noch gezeigt werden. Zuerst soll noch die Frage untersucht werden, wie ein nur unvollständig umgesetztes  $K_2Si_4O_9$ , d. h. der entstehende Mischkristall, sich gegenüber  $CO_2$  verhält.

Das  $K_2Si_4O_9$ — $K_2Si_2O_5$ -Gemisch wurde durch 80stündiges Tempern bei 580° unter öfterem Verreiben mit anschließendem 60stündigem Tempern bei 628° hergestellt. Diese letztere Behandlung diente dazu, die letzten Reste von  $CO_2$  (ungefähr 8% des eingewogenen Carbonates) restlos zu entfernen.

2 g dieses Produktes wurden in eine Absorptionsapparatur<sup>1)</sup> eingefüllt und bei 400° die beim Pulvern angezogene recht erhebliche Wassermenge entfernt. Die Wasserabgabe erfolgte im Vakuum nur allmählich, erst nach 5 Tagen war sie restlos erreicht, so daß sich bei 400° kein Druck mehr einstellte. Daraufhin wurde ein  $CO_2$ -Druck von 766 mm vorgelegt. Die nun bei 388° sich vollziehende  $CO_2$ -Absorption gibt die Kurve 1, Fig. 3. Der Enddruck wird nach 192 Stunden bei 190 mm erreicht. Bei Temperaturerhöhung auf 430° bleibt der Druck konstant. Auch als 435 mm  $CO_2$  vorgelegt wurden, setzte keine  $CO_2$ -Aufnahme ein, sondern erst bei einer Vorlage von 903 mm und gleichzeitiger Temperaturerniedrigung auf 388°. Diese

<sup>1)</sup> Vgl. etwa Fig. 1, I bei B. NEUMANN u. E. GOEBEL, Z. Elektrochem. 39 (1933), 353.



Absorptionskurve gibt die Kurve 2, Fig. 3. Das erste Maximum nach etwa 56 Stunden ist durch ein Ansteigen der Temperatur auf  $415^\circ$  bedingt. Dann fällt bei  $388 \pm 5^\circ$  der Druck wieder kontinuierlich ab, bis auf 118 mm, um dann plötzlich bei derselben Temperatur auf 337 mm zu steigen und dort konstant zu bleiben. Der Restdruck wurde abgezogen, die Temperatur auf  $428^\circ$  erhöht und 929 mm  $\text{CO}_2$  vorgelegt. Bei dieser Temperatur, sowie nach Erniedrigung der Temperatur auf 404 und  $329^\circ$  trat jedoch keine  $\text{CO}_2$ -Aufnahme mehr ein.

Nach dem Versuch war die Substanz leicht zusammengebacken. 0,9 g wurden in eine andere Manometerapparatur eingefüllt. Bei 296, 333 und  $370^\circ$  konnten jedoch keine Reaktionsdrucke erhalten werden.

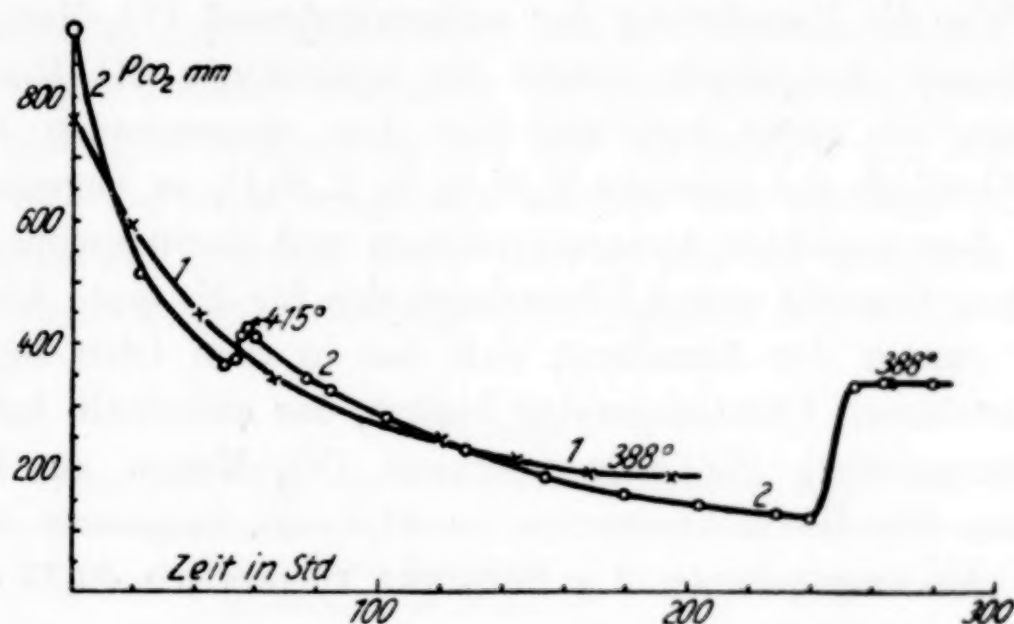


Fig. 3

Daraufhin wurden weitere 0,9 g der Substanz mit 0,5 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verrieben. Es konnten nun (bei Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) die folgenden Drucke beobachtet werden.

	$t^\circ$	$p$ mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkungen
Vers. 11	268	6	24	4	
	310	14	20	17	
	355	37	24	19	
	440	70	24	16	
	490	170	96	72	
	535	200	96	16	Neu verrieben
	460	65	168	120	

Nach dem Abstellen des Ofens war die Reaktion reversibel. Die entwickelte Kohlensäure wurde auch bei Zimmertemperatur noch aufgenommen. Es handelte sich also hier um dieselbe Erschei-

nung der Reaktionshemmung, die auch an dem durch Tempern hergestellten Tetrasilikat beobachtet wurde (vgl. S. 265).

Aus diesen Versuchen folgt, daß es sich bei dem bei der Reaktion des Tetrasilikates mit Carbonat entstehenden Mischkristall nur um eine Lösung von  $K_2Si_2O_5$  in  $K_2CO_3$ , also um einen an  $K_2Si_2O_5$  gesättigten Carbonatmischkristall handeln kann. Denn durch die Aufnahme von  $CO_2$  durch das  $K_2Si_4O_9$ - $K_2Si_2O_5$ -Gemisch bildet sich zuerst örtlich der gesättigte Carbonatmischkristall und die  $CO_2$ -Absorption erfolgt bis zu einem nur wenig höheren Druck als der Kurve *d*, Fig. 2 entspricht. Da dadurch jedoch eine örtliche Übersättigung eingetreten ist, steigt dann bei deren Ausgleich bei konstanter Temperatur der Druck auf den höheren Wert der Kurve *d*<sub>1</sub>, Fig. 2. Wie die Berechnung der aufgenommenen  $CO_2$ -Menge zeigt, ist zu diesem Augenblick gerade die äquivalente  $CO_2$ -Menge aufgenommen, die nötig war, um von dem eingegebenen  $K_2Si_4O_9$ - $K_2Si_2O_5$ -Gemisch das gesamte  $K_2Si_2O_5$  in  $K_2Si_4O_9$  zu verwandeln.

Aus dem geeichten Apparatvolumen und einem angenommenen spezifischen Gewicht von 2,5 berechnet sich für die erste Absorption bei 388° (unter der Annahme, daß das in dem Ofen befindliche Apparatvolumen Ofentemperatur besitzt, das außerhalb befindliche Zimmertemperatur) die aufgenommene  $CO_2$ -Menge zu 19,5 cm<sup>3</sup> 0°/760 mm, für die 2. Absorption zu 21,5 cm<sup>3</sup>, insgesamt 40,0 cm<sup>3</sup>, während die eingegebenen 2 g Substanz theoretisch 40,75 cm<sup>3</sup>  $CO_2$  zu binden vermögen.

Daß es sich um einen Carbonatmischkristall handeln muß, dafür sprechen auch noch die folgenden Versuche des Umsatzes von  $K_2Si_4O_9$ - $K_2Si_2O_5$ -Gemischen mit  $K_2CO_3$ , die ferner beweisen, daß das Reaktionsprodukt  $K_2Si_2O_5$  ist und die über die Natur der bei höheren Temperaturen auftretenden bi- und monovarianten Gleichgewichte unter Beteiligung von Schmelzphase Aufschluß geben.

#### Die Einwirkung von $K_2CO_3$ auf $K_2Si_4O_9$ - $K_2Si_2O_5$ -Gemische

Zur Herstellung der  $K_2Si_4O_9$ - $K_2Si_2O_5$ -Gemische wurde folgendermaßen verfahren. Wir hatten die Beobachtung gemacht, daß beim Erhitzen eines Gemisches von 1,38 g  $K_2CO_3$  + 2,40 g  $SiO_2$  auf 750° nach 7½ Stunden keinerlei Schmelzerscheinungen auftraten, wohl aber nach 22½ Stunden bei völliger  $CO_2$ -Entbindung die Substanz gesintert war und nach dem Abkühlen aus einem glasigen und einem kristallinen Anteil bestand (Versuch 3). Das Produkt wurde fein verrieben und nochmals 10 Stunden bei 600° getempert, darauf im



Molverhältnis  $3\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9:1\text{K}_2\text{CO}_3$  im Platintiegel auf  $350^\circ$  erhitzt. Innerhalb 15 Stunden ergab sich ein  $\text{CO}_2$ -Verlust von  $52,4\%$  des eingewogenen Carbonates, in weiteren 59 Stunden entwichen noch  $13,7\%$ . Der Rest des  $\text{CO}_2$  konnte erst durch Erhöhen der Temperatur auf  $450^\circ$  innerhalb 15 Stunden ausgetrieben werden. Wird diese Substanz erneut mit 1 Mol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  verrieben und 17 Stunden auf  $450^\circ$  erhitzt, so tritt ein  $\text{CO}_2$ -Verlust von nur noch  $6,8\%$  ein, eine vollständige  $\text{CO}_2$ -Entbindung jedoch innerhalb 38 Stunden bei  $500\text{--}510^\circ$ . Verreibt man noch mit einem weiteren Mol  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , so wird dieses ebenfalls bei  $500^\circ$  restlos zersetzt (in 118 Stunden), von einem 4 Mol  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurden jedoch nur noch  $68\%$  zersetzt, auch nicht mehr bei weiterer Temperaturerhöhung bis  $700^\circ$ .

Das Erhitzungsverhalten steht also in Übereinstimmung mit dem di- und monovarianten Charakter der Umsetzung des Tetrasilikates. Bei der niedrigen Temperatur von  $350^\circ$  können nur pro Mol  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  rund  $\frac{1}{5}$  Mol Carbonat umgesetzt werden. Der restliche Anteil erst vollkommen bei ungefähr  $500^\circ$ . Daß es sich bei letzterem wirklich um ein monovariantes Gleichgewicht handelt, zeigen die folgenden Versuche.

Tabelle 5

Versuch 12. Vgl. die schwarzen Dreiecke in Fig. 2 und 4

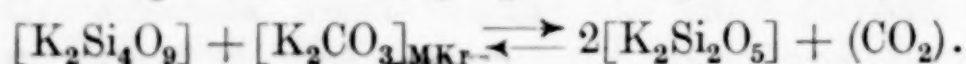
$t^\circ$	$p$ mm	Einstellzeit in Stdn.	Konstanz in Stdn.	Bemerkungen
500	805	28	22	Druck abgezogen: $23,2\text{ cm}^3$ $0^\circ/760\text{ mm} = 2,1\text{ Mol K}_2\text{CO}_3$ - Umsatz
(500	197	22	—	Noch ansteigend, Temp. erniedrigt, bei Abkühlung bis auf Zimmer- temperatur vollkommen rever- sibel, Substanz lockeres Pulver, erneut verrieben
380	65	1	—	
495	615	228	48	Druck abgezogen: $18,0\text{ cm}^3 =$ $1,63\text{ Mole K}_2\text{CO}_3$
(513	166	18)	—	Noch ansteigend, abgekühlt, rever- sibel, neu verrieben
516	998	18	—	Noch ansteigend, Temp. erniedrigt
500	1151	27	—	Noch ansteigend, Temp. erniedrigt
396	1166	20	18	Temperatur erniedrigt
387	472	49	—	
435	419	48	40	Druck fällt weiter, trotz Tempe- raturerhöhung
456	434	8	2	
484	505	39	18	Druck abgezogen: $13,4\text{ cm}^3 =$ $1,22\text{ Mole K}_2\text{CO}_3$ . Substanz lockeres Pulver, erneut verrieben
388	52	48	—	

1,0032 g eines durch 8—10tägiges Tempern von 1,38 g  $K_2CO_3$  mit 2,4 g  $SiO_2$  bei 600—650° hergestellten Tetrasilikates (vgl. S. 265) wurden mit 0,0691 g  $K_2CO_3$  (6 : 1) vermischt und im Platintiegel bei 360° 24 Stunden getempert, wobei die gesamte Kohlensäure entwich. Das Produkt wurde dann mit weiteren 20 Molen  $K_2CO_3$  (so daß insgesamt auf 1 Mol  $K_2Si_4O_9$  3,5 Mole  $K_2CO_3$  kommen) verrieben und in die Manometerapparatur eingefüllt. Mit steigendem  $CO_2$ -Entzug wurden dann die Drucke der Tabelle 5 beobachtet.

Fortsetzung der Tabelle 5

$t^\circ$	$p$ mm	Einstellzeit in Std.	Konstanz in Std.	Bemerkungen
510	99	29	7	
532	387	168	24	$CO_2$ -Entzug $5,7\text{ cm}^3 = 0,52$ Mole Umsatz <sup>1)</sup>
532	207	21	5,5	
590	250	19	16	
655	410	96	16	$CO_2$ -Entzug $7,6\text{ cm}^3 = 0,69$ Mole $K_2CO_3$ . Substanz gesintert, 2 Schichten, neu verrieben
660	207	46	16	
680	216	24	18	$CO_2$ -Entzug $6,7\text{ cm}^3 = 0,61$ Mole $K_2CO_3$ . Substanz 2 Schichten, neu verrieben
670	188	48	24	$CO_2$ -Entzug $4,7\text{ cm}^3 = 0,43$ Mole. Geschichtete Substanz, neu verrieben
513	70	24	—	
494	59	24	—	
570	65	8	2	
630	87	18	3	
725	128	29	5	
770	156	22	6	
785	176	3	1	
885	667	26	2	
845	517	16	—	Reversibel, $CO_2$ -Entzug $6,2\text{ cm}^3 = 0,57$ Mole $K_2CO_3$ -Umsatz
815	127	25	14	
835	168	2	—	
885	330	6	1	
902	448	1,5	—	
917	698	2,5	0,5	$CO_2$ -Entzug $21,5\text{ cm}^3 = 1,95$ Mole $K_2CO_3$ -Umsatz
865	255	18	3	

Am Ende des 1. Teiles der Tabelle 5 sind 5,95 Mole Carbonat auf 6 Mole Tetrasilikat verbraucht, d. h. die Umsetzung des monovarianten Gleichgewichtes erfolgt quantitativ zum Disilikat nach



<sup>1)</sup> Von jetzt ab wurde mit  $P_2O_5$ -Einlage gearbeitet.



Mit weiter steigenden Temperaturen werden dann die Umsetzungsdrucke des Disilikates beobachtet, vorerst jedoch bis zur Erreichung des monovarianten Gleichgewichtes bi- und trivariante (vgl. Fortsetzung der Tabelle 5 und Fig. 4), bis von dem jetzt vorhandenen Gemisch  $12\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 15\text{K}_2\text{CO}_3$  (1:1,25) sich weitere 2,8 Mole Carbonat umgesetzt haben, so daß bei einem Molverhältnis von  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 : \text{K}_2\text{CO}_3$  wie 1:1,05 eine 23,5%ige Bildung an Metasilikat eingetreten ist. (Bivariant ist das System bis zu einer 10%igen Bildung vom Metasilikat bis hinauf zu  $655^\circ$ , darauf trivariant bis zu einer 18,75%igen Metasilikatbildung zwischen  $530$ — $780^\circ$ .)

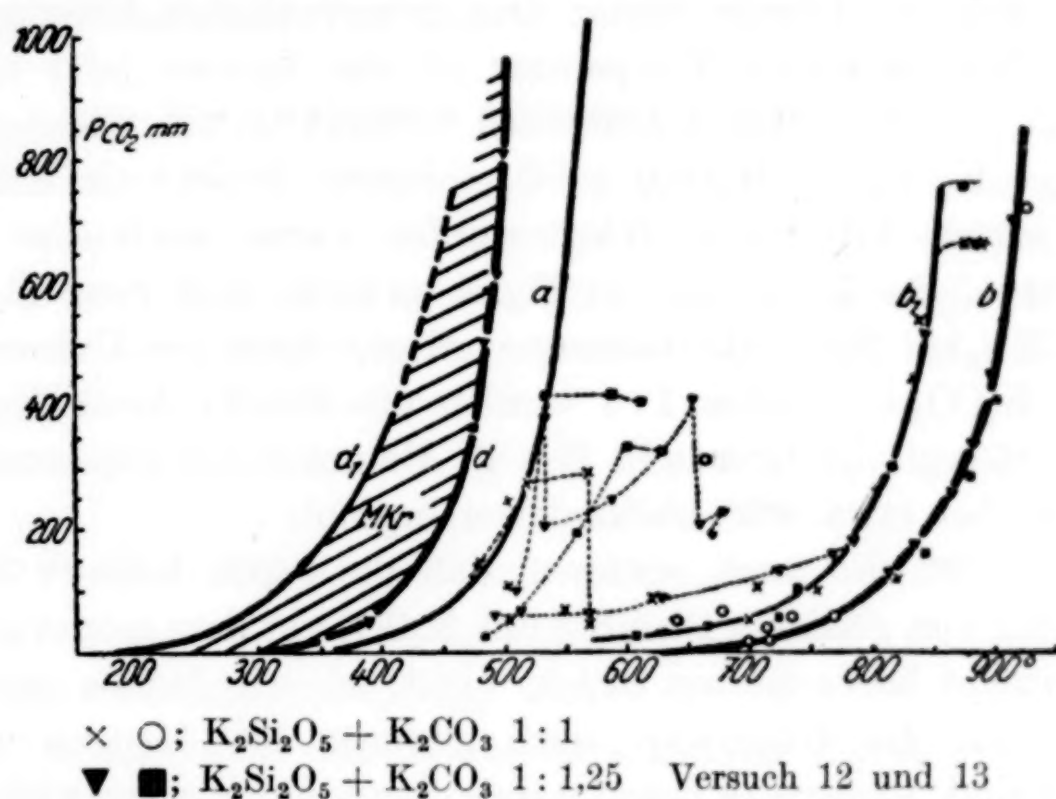


Fig. 4

Ein Versuch, bei dem dasselbe  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  mit 2 Molen  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei  $350^\circ$  und  $550^\circ$  vorbehandelt, bis alle  $\text{CO}_2$  ausgetrieben, und darauf mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  vermischt worden war, so daß insgesamt das Molverhältnis 1:3,667 vorlag, verlief ähnlich. Die Ergebnisse sollen daher hier nicht besonders angeführt werden, sie sind durch schwarze Quadrate in Fig. 2 und 4 eingezeichnet.

Zuerst sind die Drucke also reproduzierbar, d. h. es liegt das monovariante Gleichgewicht  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9 + \text{K}_2\text{CO}_3$  (gesättigter Mischkristall)  $= 2\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2$  im festen Zustand vor. Die Drucke sind reversibel und stellen sich, falls frisch verrieben ist, innerhalb weniger Stunden bis zu einem Tage ein. Vielleicht liegt hier auch eine katalytische Beschleunigung durch geringe Wasserdampfspuren vor. Daß das  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in Form eines gesättigten Mischkristalls reagiert, folgt auch daraus, daß anfänglich, nach dem Verreiben mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wohl die

Drucke der Kurve  $d$  (Fig. 2 und 4) beobachtet werden, weil gleichzeitig mit der Umsetzung Sättigung an  $K_2Si_2O_5$  eintritt und ja auch genügend  $K_2Si_2O_5$  schon vorgebildet ist. Bei höherer Temperatur jedoch, bei der durch innere Diffusionen eine gleichmäßigere Verteilung des  $K_2Si_2O_5$  ermöglicht wird, tritt der höhere Druck nach Kurve  $d_1$  auf, d. h. das  $K_2CO_3$  ist ungesättigt, bis erst durch die weitere starke Reaktion die Sättigung auch bei höherer Temperatur und damit wieder der Anschluß an die Kurve  $d$ , Fig. 2 und 4 erreicht wird. Dieses Verhalten ist durch die punktierte Schlinge in der Fig. 2 eingezeichnet.

Nachdem von den vorgelegten 21 Molen  $K_2CO_3$  rund 6 abgebaut sind, bleiben die Drucke hinter dem monovarianten Gleichgewicht zurück. Mit steigender Temperatur ist das System jetzt bi- und trivariant, bis vor dem eigentlichen monovarianten Gleichgewicht  $K_2Si_2O_5 + K_2CO_3 = 2K_2SiO_3 + CO_2$ , dessen Drucke ja schon in unserer ersten Arbeit<sup>1)</sup> festgelegt worden waren, noch eine andere Druckkurve, die Kurve  $b_1$  der Fig. 4 auftritt, und zwar nachdem eine 18,75%ige Metasilikatbildung vorliegt. Auch bei Umsatz eines  $K_2Si_2O_5$ - $K_2CO_3$ -Gemisches 1:1 wurden die Drucke dieser Kurve  $b_1$  beobachtet (vgl. die Kreuze in Fig. 4), die unter den gegebenen Verhältnissen bei etwa 865° abzuknicken beginnt.

Damit ist also auch erwiesen, daß die schon früher<sup>1)</sup> bei der Umsetzung von glasigem Disilikat mit  $K_2CO_3$  vor dem monovarianten Gleichgewicht beobachteten Drucke nicht, wie wir damals annehmen mußten, auf die Gegenwart noch geringer  $SiO_2$ -Mengen zurückzuführen sind, sondern es liegen wahre divariante Gleichgewichte vor. Des weiteren ist durch diese Versuche erwiesen, daß das damals mit glasigem Disilikat beobachtete Gleichgewicht mit dem übereinstimmt, das mit der kristallinen Phase als Bodenkörper erhalten wird.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß das Auftreten des monovarianten Gleichgewichtes  $K_2Si_2O_5 + K_2CO_3 = 2K_2SiO_3 + CO_2$  unter der Voraussetzung, daß das ternäre Teilsystem  $K_2CO_3$ - $K_2Si_2O_5$ - $K_2SiO_3$  von einfachem eutektischen Typus ist, nicht möglich ist. Daraus folgt also, daß entweder durch Mischkristallbildung (wofür die zwischen 510—660° beobachteten Drucke einen Anhalt geben), die Bildung des niedriger schmelzenden Eutektikums zwischen  $K_2Si_2O_5$  und  $K_2CO_3$  verhindert wird, oder sich eine neue singuläre Phase (carbonathaltige Verbindung) ausbildet. Um über diesen Punkt Aufschluß zu erhalten, sind Untersuchungen über das Schmelzverhalten der Gemische in diesem Teilsystem im Gange.

<sup>1)</sup> C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 35ff.

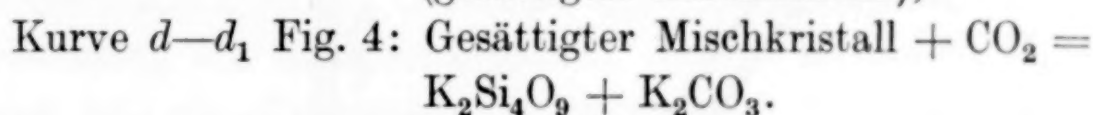
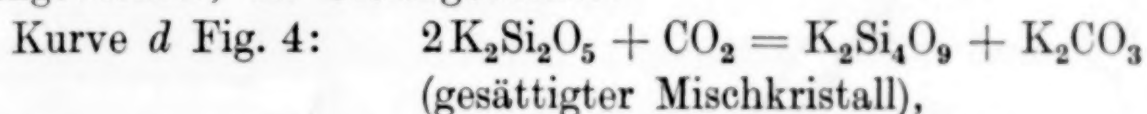


**Die Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$** 

Verwandt wurde zu diesen Versuchen wieder ein durch Tempern bei  $720^\circ$  mit nachfolgendem Einschmelzen bei  $770^\circ$  des entsprechenden molaren Gemisches von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  hergestelltes Tetrasilikat. 2 g der Substanz wurden bei  $400^\circ$  in der Manometerapparatur solange erhitzt und die sich einstellenden Wasserdampfdrucke abgepumpt, bis alle Feuchtigkeit entfernt war. Dann wurde die Temperatur auf  $190^\circ$  erniedrigt und ein  $\text{CO}_2$ -Druck von 765 mm vorgelegt. Innerhalb 48 Stunden trat keine  $\text{CO}_2$ -Aufnahme ein, auch nicht bei  $110^\circ$  innerhalb 96 Stunden, bei  $90^\circ$  innerhalb 168 Stunden und bei  $25^\circ$  innerhalb 240 Stunden.

**Das  $p$ - $t$ -Diagramm des Systems  $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CO}_2$** 

Auf Grund der vorstehenden Versuche ist also das von uns in der ersten Arbeit gegebene  $p$ - $t$ -Diagramm<sup>1)</sup> noch durch die Kurven  $d_1$ ,  $d$  und  $b_1$  der Fig. 4 zu ergänzen. Dem stabilen System entsprechen dann noch bei Temperaturen unterhalb des Disilikat-Metasilikatgleichgewichtes, die Gleichgewichte:



Dieser Mischkristallbildung entspricht auch der Temperaturverlauf der Kurve  $d_1$ , das im Vergleich mit der Kurve  $d$  schwächere Ansteigen mit zunehmender Temperatur. Die Mischkristallbildung erstreckt sich bis zu einem Gehalt von 0,21 Disilikat bei  $460^\circ$ . Bei niedriger Temperatur scheint die Sättigung schon bei geringerem Disilikatgehalt einzutreten (vgl. dazu Versuch 6 und Fig. 6).

Weitere Gleichgewichte bei niederen Temperaturen liegen dann nicht mehr vor, da das Tetrasilikat bei Temperaturen bis hinab zur Zimmertemperatur nicht mehr mit  $\text{CO}_2$  reagiert.

Die Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{K}_2\text{CO}_3$  führt demnach zu einem instabilen Gleichgewicht, das nur durch die geringe Geschwindigkeit der  $\text{CO}_2$ -Bindung des Reaktionsproduktes ( $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ) bei den fraglichen Temperaturen sich ergibt.

**Thermochemie der Reaktionen**

Trägt man den Logarithmus der beobachteten Enddrucke der  $\text{CO}_2$ -Absorption durch Disilikat, sowie die Logarithmen der in den

<sup>1)</sup> Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 37.  
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 223.

Versuchen 4, 6, 12 und 13 für die Umsetzung des  $K_2CO_3$ -Mischkristalls mit Tetrasilikat beobachteten Drucke in Abhängigkeit von  $1/T$  auf, so erhält man die gestrichelte Kurve der Fig. 5, deren mittlerer Temperaturkoeffizient (für die Gleichgewichtsdrucke bei 653 bis 773° abs.) angenähert durch eine der beiden Geraden der Figur wiedergegeben wird. Aus der Multiplikation dieses Temperaturkoeffizienten mit 4,571 findet man dann die Wärmetönung des Vorganges  $2K_2Si_2O_5 + CO_2 = K_2Si_4O_9 + K_2CO_3$  (gesättigter Mischkristall) zu 25,4 bzw. 25,6 kcal, im Mittel **25,5 kcal**. Nach der Näherungsgleichung von NERNST berechnen sich für diese Reaktion aus

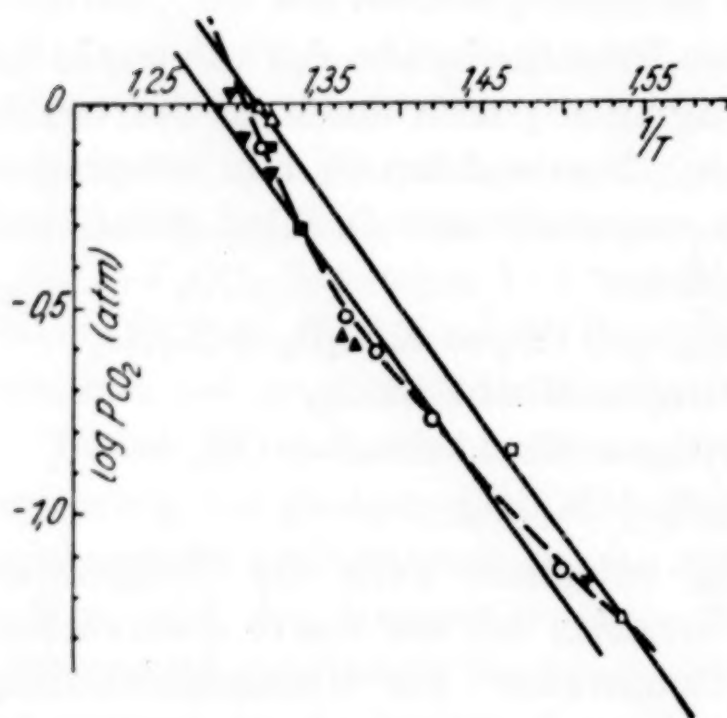


Fig. 5

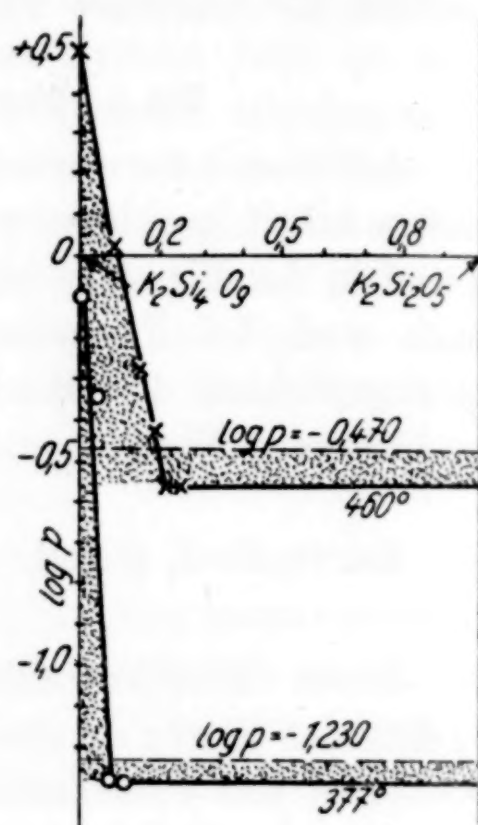


Fig. 6

den beobachteten Drucken derselben Versuche Werte zwischen 27,45 und 29,6 kcal, als Mittelwert aus 17 Druckwerten, ein Wert von 28,8 kcal. Die beiden Werte differieren also um 3 kcal. Nach allgemeinen Erfahrungen<sup>1)</sup> dürfte den aus den Temperaturkoeffizienten ermittelten Werten die größere Wahrscheinlichkeit zukommen.

Um den Einfluß der Mischkristallbildung zu berücksichtigen, sind in Fig. 6 die Logarithmen der in Versuch 6 beobachteten Drucke in Abhängigkeit von der gebildeten Disilikatmenge aufgetragen. Die Drucke für den Umsetzungsgrad Null sind extrapoliert. Reduziert man die Flächen zwischen dem  $\log p$  und der Ordinate auf ein Rechteck<sup>2)</sup>, so erhält man für  $t = 460^\circ$  ( $T = 733^\circ$ ),  $\log p$  zu  $\sim -0,470$

<sup>1)</sup> Mitteilung von W. A. ROTH, Braunschweig.

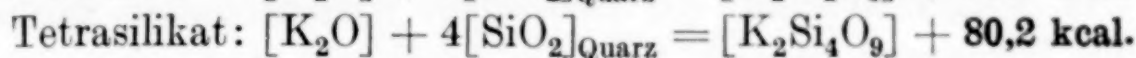
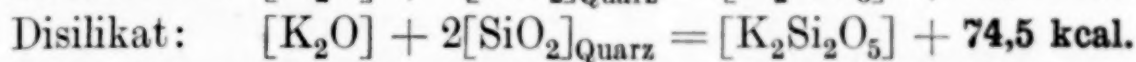
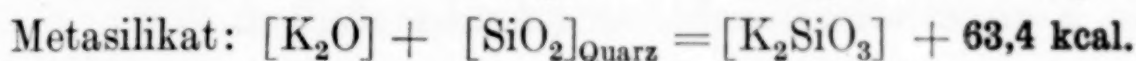
<sup>2)</sup> Vgl. W. BILTZ u. H. MÜLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. **163** (1927), 284.



und daraus nach NERNST die Wärmetönung zu 29,05 kcal, während ohne diese Korrektur sich aus dem beobachteten Druck ein Wert von 29,6 kcal ergab. Für  $t = 377^\circ$  ( $T = 650^\circ$ ) sind die Werte:  $\log p = 1,230$ ,  $Q = 27,9$  (28,0).

Der Einfluß der Mischkristallbildung liegt also für die Berechnung der Wärmetönung innerhalb der Fehlergrenzen.

Unter Zugrundelegung der aus dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtsdrucke ermittelten Wärmetönungen würden sich dann für die einzelnen Silikate die folgenden Bildungswärmen ergeben<sup>1)</sup>.



### Zusammenfassung

Die auf der stark kieselsäurereichen Seite des Systems  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$  auftretenden Gleichgewichte wurden bestimmt. Die Absorption von Kohlendioxyd durch Kaliumdisilikat führt zu Gleichgewichtsdrucken, die der Bildung von Kaliumtetrasilikat und einem gesättigten Carbonatmischkristall zugehören. Die Reaktion des Kaliumtetrasilikates mit Carbonat ergab dementsprechend zuerst bis zur Sättigung am Reaktionsprodukt, die bei 20 Mol-%  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  eingetreten ist, ein divariantes Gleichgewicht. Die Einstellung dieser Gleichgewichte erfolgt schon bei Temperaturen oberhalb  $200^\circ$  und mit einer Geschwindigkeit, die für die Reaktion silikatischer Phasen im festen Zustand überraschend ist und auf Grund bisheriger Erfahrungen nicht erwartet werden konnte, so daß diese Versuche ein ganz neues Licht auf die Reaktionsfähigkeit der Silikate werfen. Weiterhin wurde der Einfluß, den verschiedene Faktoren auf diese Gleichgewichte bzw. deren Einstellungsgeschwindigkeit ausüben, klargelegt, so die Wirkung der Gegenwart von Feuchtigkeit (des von den Silikaten absorbierten Wassers), des Aggregatzustandes, glasig-kristallin, des Vorhandenseins frischer Reaktionsflächen, des Mischungsverhältnisses usw.

Das monovariante Gleichgewicht der Umsetzung des Kaliumtetrasilikates mit den gesättigten Carbonatmischkristallen liegt bei noch niedrigerer Temperatur als die Einwirkung von Kieselsäure (Quarz) auf Kaliumcarbonat. Bei ersterer Reaktion wird Atmosphärendruck bei  $500^\circ$  erreicht, bei letzterer erst bei  $560^\circ$ . Die Einwirkung von

<sup>1)</sup> Vgl. dazu C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933), 41.

Quarz auf Carbonat unter Metasilikatbildung führt also zu einem instabilen Gleichgewicht, das sich nur dadurch ergibt, daß bei diesen Temperaturen die Disilikatbildung und dessen  $\text{CO}_2$ -Aufnahme nur äußerst langsam erfolgt.

Zum Schluß sind noch die beim quantitativen Abbau des Kalium-tetrasilikats bis zum Metasilikat unter Beteiligung von Schmelzphase auftretenden Gleichgewichte bestimmt. Dabei konnte noch vor dem Auftreten des monovarianten Gleichgewichtes der Umsetzung des Disilikates zum Metasilikat eine neue Gleichgewichtskurve in einem engen Konzentrationsbereich aufgefunden werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften danken wir für die Förderung unserer Arbeiten durch ein dem einen von uns (E. FINGAS) gewährtes Stipendium.

**Breslau**, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule und Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1935.



## Gemeinsame Löslichkeit der Aluminium-, Natrium-, Kalium- und Eisennitrate im Wasser in Gegenwart von Salpetersäure

### Mitteilung I

Von A. J. SASLAWSKY und J. L. ETTINGER

(Bei Mitwirkung von E. A. ESEROWA)

Mit 7 Figuren im Text

Das Bestreben, eine Methode zur Herstellung des Aluminiumoxyds durch Zersetzung verschiedener Minerale mit Salpetersäure auszuarbeiten, veranlaßte uns, das Studium der Salzgleichgewichte in Lösungen verschiedener Nitrate sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Salpetersäure vorzunehmen.

Von den bedeutendsten Untersuchungen auf dem Gebiete der Technologie der Herstellung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch Zersetzung aluminiumhaltiger Minerale mit Salpetersäure möchten wir auf die Arbeiten von BLANC<sup>1)</sup>, ferner auf die vom Leningrader Staatsinstitut für angewandte Chemie durchgeführten Untersuchungen, schließlich auf die Arbeiten von GEWECKE<sup>2)</sup> hinzuweisen.

MALQUORI hat eine Reihe von Arbeiten veröffentlicht (1927 bis 1929), in denen er sich mit der Untersuchung der gemeinsamen Löslichkeit der Salzgemische befaßt, welche auf verschiedenen Stufen des von BLANC angegebenen technologischen Prozesses (Löslichkeit der Leuzite in Salpetersäure) entstehen.

Unabhängig von den Forschungsarbeiten von BLANC wurde vom Professor A. A. JAKOWKIN (Leningrader Staatsinstitut für angewandte Chemie) seit 1931 eine Methode zur Herstellung des Aluminiumoxyds aus Nephelin ausgearbeitet. Hierbei wurde eine systematische Untersuchung einer ganzen Reihe von Salzgleichgewichten durchgeführt, welche mit dem Prozeß der Zersetzung des Nephelins durch Salpetersäure verbunden sind.

Der Unterschied in der Zusammensetzung des Rohstoffes (Leucit in Italien und Nephelin in U.S.S.R.) hat einen Unterschied im

<sup>1)</sup> BLANC, E. P. 230045 und „Atti del Congress Naz. Milano“ 1924.

<sup>2)</sup> GEWECKE, „Die Chem. Fabrik“ 21/22 (1934), 199—216.

Charakter der untersuchten Systeme zur Folge. Der Mangel an Natrium im Leuzit gab MALQUORI die Möglichkeit, sich auf die Untersuchung der Systeme mit Aluminium-, Kalium- und Eisen-nitraten zu beschränken. Wenn wir die wichtigsten Komponenten: Aluminium, Natrium und Kalium, hervorheben, so wird das Problem auf die Untersuchung des quinternären Systems:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  zurückzuführen sein.

Die Isotherme dieses quinternären Systems zerfällt in folgende Teilsysteme:

Ternäre Systeme:

- I.  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .
- II.  $\text{NaNO}_3$ - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .
- III.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .
- IV.  $\text{NaNO}_3$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .
- V.  $\text{KNO}_3$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .
- VI.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

Quaternäre Systeme:

- VII.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .
- VIII.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .
- IX.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .
- X.  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

und das quinternäre System:

- XI.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{HNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

Wir haben von neuem die eutektischen Punkte in dem I. und III. System bestimmt, manche wichtigen Teile des VI. und IX. Systems revidiert und die Systeme II, IV, V, VII, VIII, X und XI untersucht. [Im Diagramm für das quinternäre System (XI) sind die inneren Linien der Kristallisation untersucht worden.]

**Das System  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  bei 0°, 20° 40° und 60°**

Dieses System entspricht dem ersten Stadium des technologischen Prozesses, in dem während der Lösung des Nephelins neutrale Lösungen mit einem hohen Gehalt von Aluminium-, Natrium- und Kaliumnitraten gebildet werden.

Untersuchungsmethode

Bei 0° wurde die Arbeit in einem Eisthermostat durchgeführt. Bei anderen Temperaturen benutzte man einen Ölthermostat mit



elektrischer Heizung. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Toluolthermoregulators bis  $0,1^{\circ}$  reguliert.

Die Analyse der Lösungen sollte den Gehalt an Aluminium, Kalium und den totalen Alkaligehalt bestimmen. Aluminium wurde als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , beide Alkalien als Chloride und das Kalium in Form von Kaliumchlorplatinat gewogen. Alle Analysen wurden mit zwei parallelen Proben durchgeführt. Zur Untersuchung der festen Phasen in den ternären Systemen benutzten wir das graphisch-analytische Verfahren von SCHREINEMACHERS<sup>1)</sup>. Auch wurde eine mikroskopische Untersuchung der Gemenge der festen Phasen ausgeführt: Aluminiumnitrat mit  $9\text{H}_2\text{O}$  bildet nadelförmige und prismatische Kristalle, welche im Alkohol leicht lösbar sind. Die Gegenwart von  $\text{KNO}_3$  kann durch die Wirkung von Kobalt-Nitrat erkannt werden. Auf den Natriumsalpeter üben dagegen weder Alkohol, noch das Kobalt-Nitrat eine Wirkung aus.

#### Das System $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Über das System  $\text{KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  findet man viele Angaben, welche aber zum Teil sich widersprechen, darauf hat bereits FROWEIN<sup>2)</sup> hingewiesen.

In diesem System haben wir nur die Sättigungspunkte für beide Salze nachgeprüft. Unsere Bestimmungen haben eine genügende Übereinstimmung mit den von FROWEIN (Punkte G, G' in der Tabelle 1) ergeben.

Fig. 1 gibt die Löslichkeiten beider Salze und ihrer Gemenge von  $0^{\circ}$ — $60^{\circ}$  wieder. Die Zusammensetzung der Lösung ist in Gewichtsprozenten wiedergegeben. Es muß hervorgehoben werden, daß der Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  sehr verschieden ist. In den Lösungen, welche mit beiden Salzen gesättigt sind, wächst der  $\text{NaNO}_3$ -Gehalt zuerst, erreicht einen maximalen Wert bei  $20^{\circ}$  (40,38%) und nimmt dann mit der Temperaturerhöhung etwas ab (38,13% bei  $60^{\circ}$ ).

Die mit beiden Salzen gesättigten Lösungen scheiden also während der Kühlung über  $20^{\circ}$   $\text{KNO}_3$ , aber mit einer Beimengung von  $\text{NaNO}_3$  ab. Dieses System ist von KREMAN und ZITEK<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> SCHREINEMACHERS, Z. phys. Chem. (1893), 81.

<sup>2)</sup> FROWEIN u. MÜHLENDahl, Z. angew. Chemie 39 (1926), 1488.

<sup>3)</sup> KREMAN u. ZITEK, Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. in Wien 118 (1909), 59.

Tabelle 1  
Das System  $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}^1)$

Punkt Nr.	Die Zusammensetzung der Lösung					Das spezi- fische Ge- wicht	Die Zusammen- setzung der festen Phase	An- merkungen
	Gewichtsprozente			pro 100 g der trocknen Salze				
	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Die Isotherme 0° C								
N	42,77	—	57,23	100,00	—	1,348	NaNO <sub>3</sub>	A <sup>2)</sup>
G	39,04	10,58	50,38	78,75	21,25	—	NaNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>	
G	39,22	10,53	50,25	78,84	21,16	1,424	„ „ „	
K	—	12,13	87,87	—	100,00	1,085	KNO <sub>3</sub>	
Die Isotherme 20° C								
N'	46,27	—	53,73	100,00	—	1,406	NaNO <sub>3</sub>	A <sup>2)</sup>
G'	40,38	16,41	43,21	71,10	28,90	—	NaNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>	
G'	42,03	17,13	40,84	71,04	28,96	1,494	„ „ „	
K'	—	24,13	75,87	—	100,00	1,162	KNO <sub>3</sub>	
Die Isotherme 40° C								
N''	51,20	—	46,80	100,00	—	1,441	NaNO <sub>3</sub>	
G''	39,70	24,60	35,70	61,70	38,30	—	NaNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>	
K''	—	39,00	61,00	—	100,00	1,250	KNO <sub>3</sub>	
Die Isotherme 60° C								
N'''	55,50	—	44,50	100,00	—	1,467	NaNO <sub>3</sub>	
G'''	38,13	33,05	28,82	53,56	46,44	—	NaNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>	
K'''	—	52,00	48,00	—	100,00	1,343	KNO <sub>3</sub>	

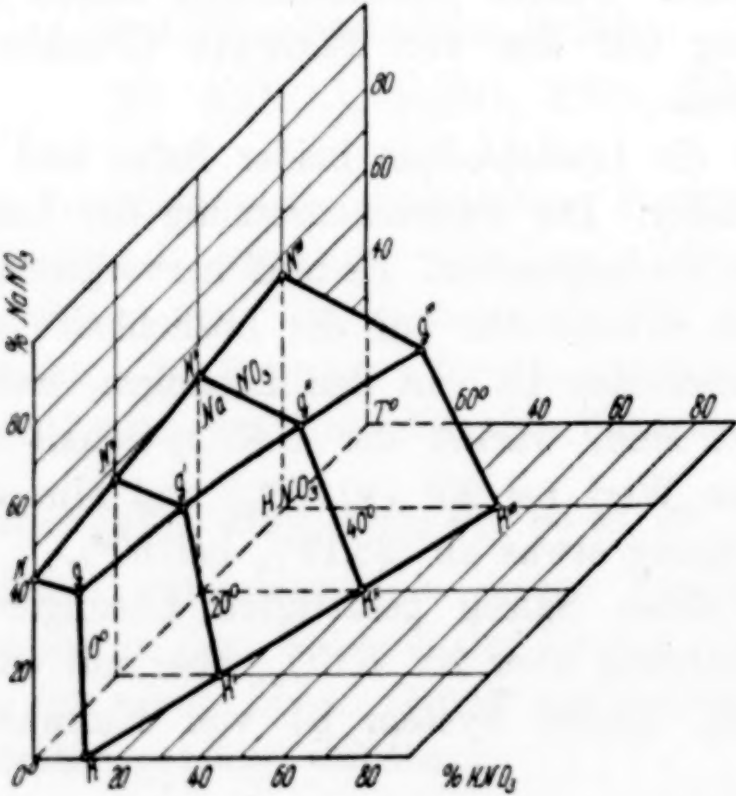


Fig. 1.  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

1) Die Daten von Frowein u. Mühlendahl, l. c.  
2) Unsere Daten.



REINDERS<sup>1)</sup>, KENGIRO KYEDE<sup>2)</sup>, FROWEIN und MÜHLEND AHL<sup>3)</sup> und NIKOLAEW<sup>4)</sup> untersucht worden.

### Das System $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Die Kurven II und III der Fig. 2 geben die Löslichkeiten von  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  der mit beiden Salzen gesättigten Lösungen

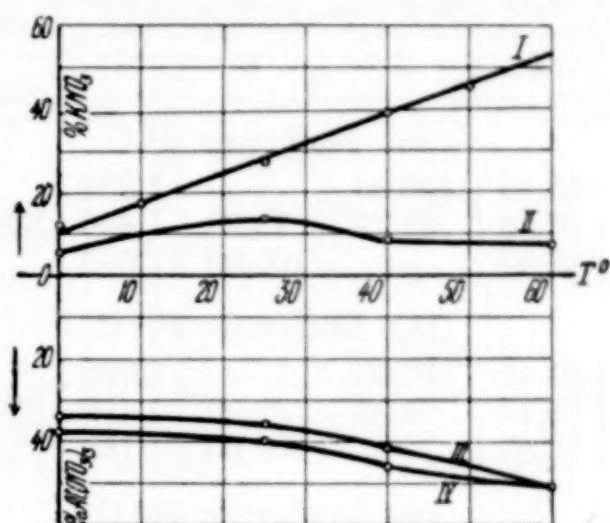


Fig. 2.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .  $0^\circ\text{--}60^\circ$  (nach MALQUORI)

nach den Daten von MALQUORI<sup>5)</sup>, die Kurve IV gibt den Gehalt von  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  in den mit seinem Hydrat gesättigten Lösungen.

Die Resultate der Wiederholung dieser Bestimmungen durch die Autoren geben Tabelle 2 (vgl. S. 278) sowie Fig. 3 und 4.

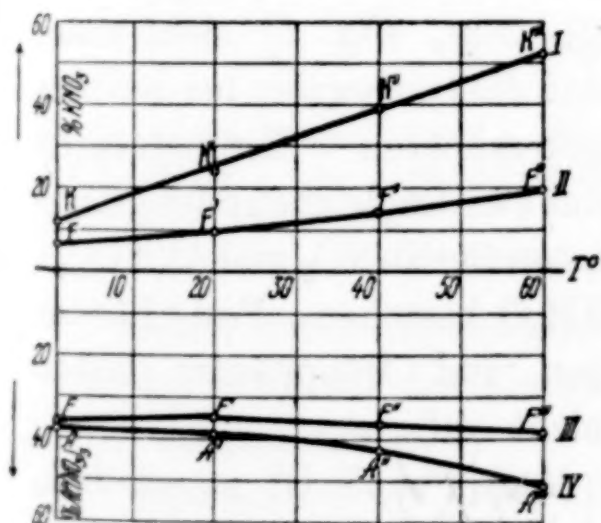


Fig. 3.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$   
 $0\text{--}60^\circ$  (nach Autoren)

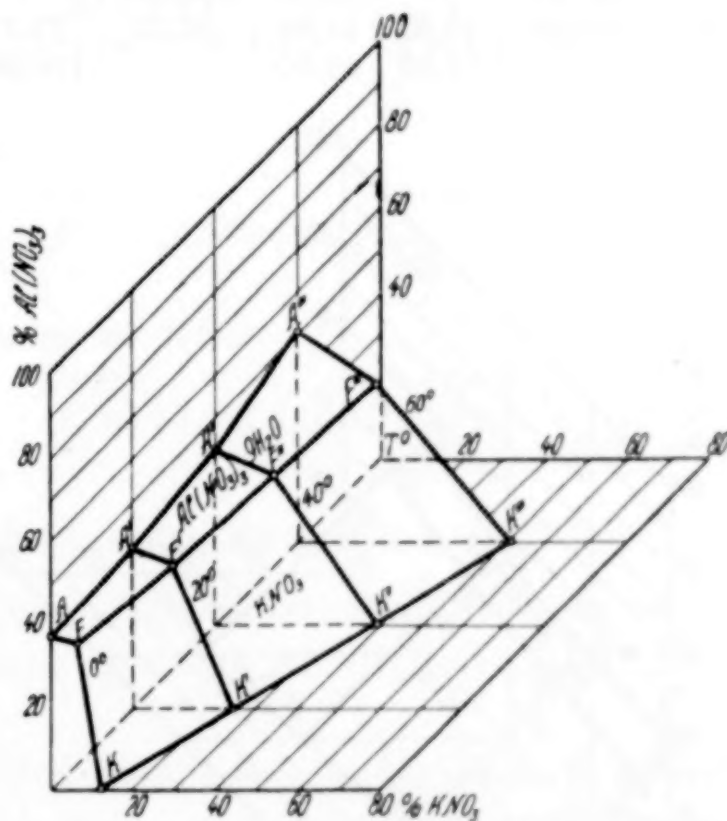


Fig. 4.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .  $0\text{--}60^\circ$

<sup>1)</sup> W. REINDERS, Z. anorg. Chem. **93** (1915), 202.

<sup>2)</sup> KENGIRO KYEDO, Mem. Coll. of Science Ing. Kyoto Imp. Univ. **10** (1909), 245.

<sup>3)</sup> FROWEIN u. MÜHLEND AHL, l. c.

<sup>4)</sup> NIKOLAEW, Schurnal fisitscheskoy Chimii [Z. phys. Chem. russ. **60** (1928)].

<sup>5)</sup> MALQUORI, Rend. Atti R. Acad. Lincei **451** (1927); **846** (1928).

Tabelle 2  
System  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Punkt Nr.	Die Zusammensetzung der Lösung					Das spezi- fische Ge- wicht	Die Zusammensetzung der festen Phase	An- merkungen
	Gewichtsprocente			pro 100 g der trocknen Salze				
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>			
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Die Isotherme 0° C								
A	37,56	—	62,44	100,00	—	1,364	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	F <sup>1)</sup>
F	36,00	6,47	57,53	84,77	15,23	1,406	KNO <sub>3</sub> + Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	
K	—	12,13	87,87	—	100,00	1,085	KNO <sub>3</sub>	
Die Isotherme 20° C								
A'	38,56	—	61,44	100,00	—	1,379	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	F <sup>1)</sup>
F'	34,80	9,80	55,40	78,00	22,00	1,412	KNO <sub>3</sub> + Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	
K'	—	24,13	75,87	—	100,00	1,169	KNO <sub>3</sub>	
Die Isotherme 40° C								
A''	42,65	—	57,35	100,00	—	—	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	F <sup>1)</sup>
F''	36,50	14,21	49,29	72,00	28,00	—	KNO <sub>3</sub> + Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	
K''	—	39,00	61,00	—	100,00	—	KNO <sub>3</sub>	
Das Isotherme 60° C								
A'''	50,95	—	49,05	100,00	—	—	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	M <sup>2)</sup>
F'''	38,52	19,53	41,95	67,23	32,77	—	KNO <sub>3</sub> + Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	
K'''	—	52,00	48,00	—	100,00	—	KNO <sub>3</sub>	

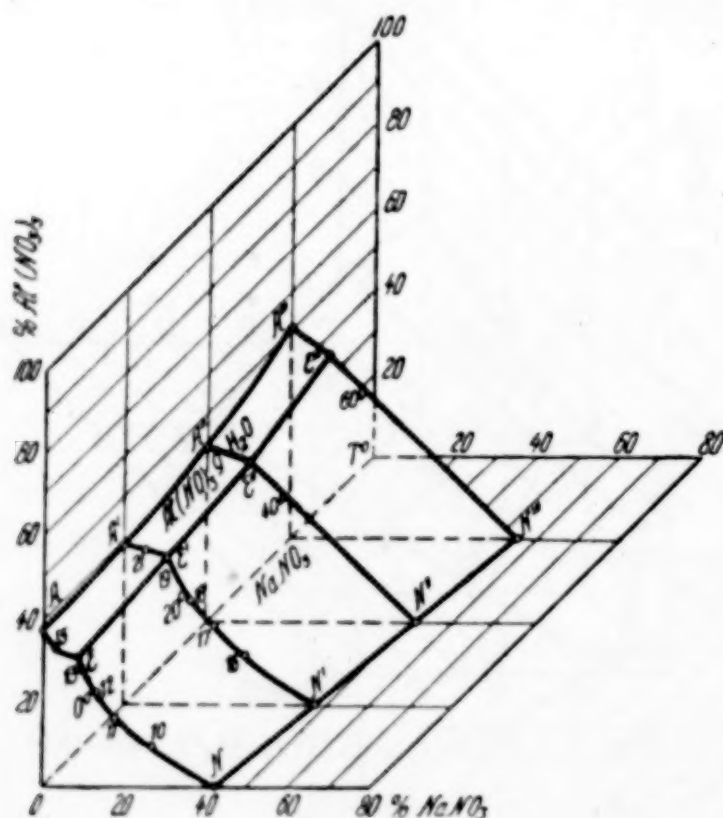


Fig. 5.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ . 0—60°

### Das System $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Aus den Ergebnissen unserer Untersuchung [Tabelle 3 (S. 283), Fig. 5] sieht man, daß die Isothermen bei den vier untersuchten Temperaturen aus zwei ungleichen Sättigungs-ästen für  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  bestehen. Feste Lösungen und Doppelsalze treten nicht auf.

Aus Fig. 5 ist zu ersehen, daß eine Trennung von  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  durch einmalige Kristallisation nicht möglich ist.

<sup>1)</sup> F Die Daten von FROWEIN u. MÜHLEND AHL, l. c.

<sup>2)</sup> M Die Daten von MALQUORI, Rend. Atti R. Acad. Lincei **451** (1927); **846** (1928).



Tabelle 3  
Das System  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$

An- merkungen	Punkt Nr.	Die Zusammensetzung der Lösung					Das spezi- fische Ge- wicht	Die Zusammensetzung der festen Phase	An- merkungen
		Gewichtsprozent			pro 100 g der trocknen Salze				
		Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>			
9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Die Isotherme 0° C									
F <sup>1)</sup>	N	—	42,77	57,23	—	100,00	1,348	NaNO <sub>3</sub>	F <sup>1)</sup>
	10	9,67	27,44	62,89	26,06	73,94	—	„	
	11	16,61	18,06	65,33	47,91	52,09	—	„	
	12	22,91	13,47	63,62	62,98	37,02	—	„	
F <sup>1)</sup>	13	28,23	9,97	61,80	73,90	26,10	1,403	„	
	E	31,51	9,26	59,23	77,30	22,70	1,404	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + NaNO <sub>3</sub>	
	15	33,11	3,61	63,28	90,17	9,83	—	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	
	A	37,56	—	62,44	100,00	—	1,364	„	
Die Isotherme 20° C									
F <sup>1)</sup>	N'	—	46,27	53,73	—	100,00	1,406	NaNO <sub>3</sub>	F <sup>1)</sup>
	16	12,19	29,65	58,16	29,16	70,84	1,378	„	
	17	12,47	29,34	58,19	29,83	70,17	1,375	„	
	18	19,15	22,22	58,63	46,29	53,71	1,379	„	
M <sup>2)</sup>	19	32,29	11,66	56,05	73,47	26,53	—	„	
	E'	35,68	10,31	54,01	77,65	22,35	1,436	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + NaNO <sub>3</sub>	
	21	37,30	5,35	57,35	87,46	12,54	1,402	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	
	A'	38,56	—	61,44	100,00	—	1,379	„	
Die Isotherme 40° C									
F <sup>1)</sup>	N''	—	51,20	48,80	—	100,00	—	NaNO <sub>3</sub>	F <sup>1)</sup>
	E''	38,71	10,38	50,91	78,90	21,10	1,473	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + NaNO <sub>3</sub>	
	A''	42,65	—	57,35	100,00	—	—	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	
Die Isotherme 60° C									
F <sup>1)</sup>	N'''	—	55,50	44,50	—	100,00	—	NaNO <sub>3</sub>	F <sup>1)</sup>
	E'''	44,38	9,65	45,97	82,20	17,80	1,531	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + NaNO <sub>3</sub>	
	A'''	50,95	—	49,05	100,00	—	—	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	M <sup>2)</sup>

Das System  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$

Nach der Untersuchung der einzelnen ternären Systeme haben wir das Studium des quaternären Systems  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  vorgenommen.

Betrachten wir jedes von den beschriebenen ternären Systemen einzeln, so können wir zu dem Schlusse kommen, daß die untersuchten Salze untereinander keine Doppelsalze bilden und daß nur ein Hydrat  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  auftritt. Deshalb enthielt das Gleichgewichtsdiagramm des quaternären Systems nur drei Kristallisations-

1) F Die Daten von FROWEIN u. MÜHLEND AHL, l. c.

2) M Die Daten von MALQUORI, l. c.

felder:  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  und  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Bei 40 und 60° wurde die Aufmerksamkeit hauptsächlich auf die Gebiete gelenkt, welche

für die Technologie der Nephelinlösung in Salpetersäure mit einem bedeutenden Gehalt an  $\text{KNO}_3$  von Interesse sind. Die erhaltenen Daten sind in den Tabellen 4, 5 und 6 und in den Fig. 6 und 7 wiedergegeben. Mit der größten Vollständigkeit treten die Löslichkeitsbeziehungen im Diagramm Fig. 6 auf, welches nach dem Verfahren von E. JAE-NECKE konstruiert ist. Hier tritt klar der Einfluß der Temperatur auf die Wechselbeziehung der Salze in der Lösung hervor. Der Umfang der  $\text{KNO}_3$ -Kristallisation verringert sich mit der steigenden Temperatur. Mit der Temperaturerhöhung nähert sich der

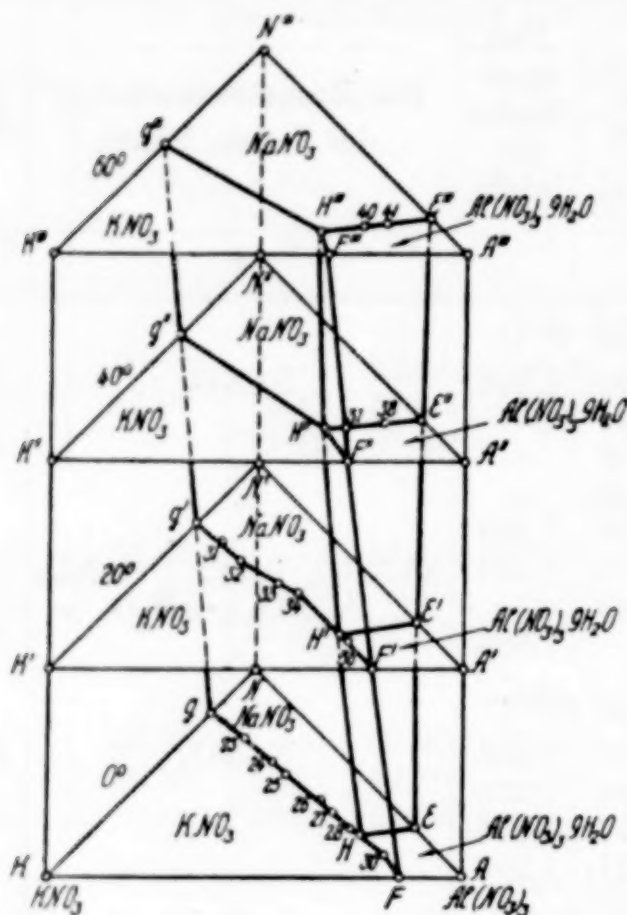


Fig. 6.  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$   
0—60°

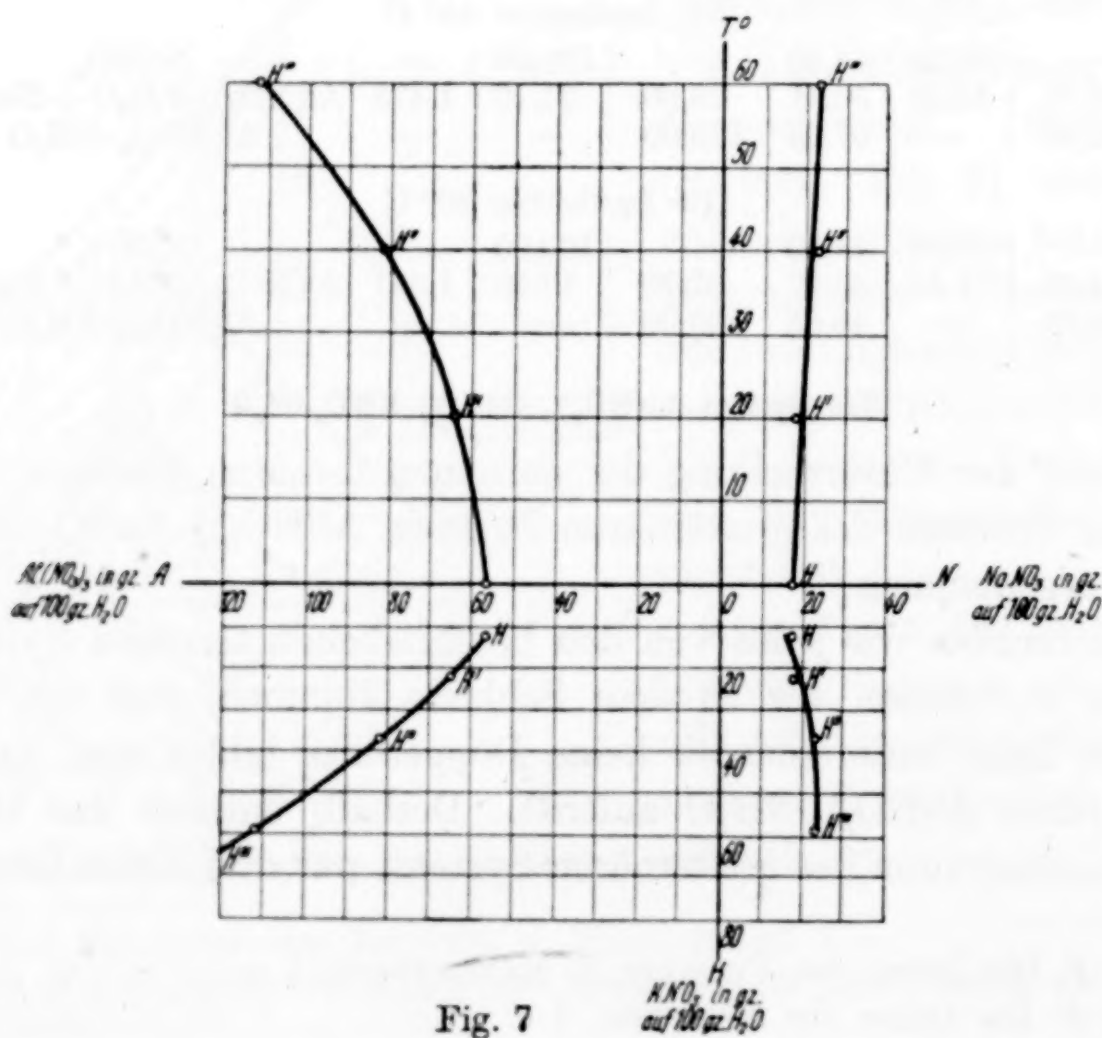


Fig. 7



Tabelle 4  
System  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ . Isotherme 0° C

Punkt Nr.	Die Zusammensetzung der Lösung							Das spezifische Gewicht	Die Zusammensetzung der festen Phase	An- merkungen
	Gewichtsprocente				pro 100 g der trockenen Salze					
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
N	—	42,77	—	57,23	—	100,00	—	1,348	NaNO <sub>3</sub>	
K	—	—	12,13	87,87	—	—	100,00	1,085	KNO <sub>3</sub>	
G	—	39,22	10,53	50,25	—	78,84	21,16	1,424	NaNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>	
23	6,71	31,69	8,89	52,71	14,19	67,01	18,80	1,412	"	
24	12,30	25,43	8,40	53,87	26,66	55,13	18,21	1,408	"	
25	14,76	22,77	7,81	54,66	32,55	50,22	17,23	1,426	"	
26	21,29	16,34	6,82	55,55	47,90	36,76	15,34	1,411	"	
27	24,38	14,39	6,93	54,30	53,35	31,49	15,16	1,419	"	
28	29,32	10,20	6,70	53,78	63,44	22,07	14,49	—	"	
H	30,36	9,37	6,64	53,63	65,47	20,21	14,32	1,456	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O + NaNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>	
30	34,13	5,18	5,85	54,84	75,57	11,47	12,96	1,433	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O + KNO <sub>3</sub>	
F	36,01	—	6,47	57,52	85,01	—	14,99	1,406	"	
E	31,51	9,26	—	59,23	77,29	22,71	—	1,404	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O + NaNO <sub>3</sub>	
A	37,56	—	—	62,44	100,00	—	—	1,364	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	

Tabelle 5  
System  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{--NaNO}_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ . Isotherme 20° C

N'	K'	G'	31	32	33	34	H'	36	F'	E'	A'
—	—	—	6,19	10,83	18,60	22,34	31,51	32,76	34,79	35,68	38,56
46,27	—	42,03	34,50	28,07	22,23	19,81	8,77	7,14	—	10,31	—
—	24,13	17,13	15,33	14,92	12,21	11,45	10,85	10,55	9,81	—	—
53,73	75,87	40,74	43,98	46,17	46,96	46,40	48,87	49,55	55,40	54,01	61,44
—	—	—	11,05	20,12	35,07	41,68	61,63	64,93	78,01	77,58	100,00
100,00	—	71,04	61,59	52,15	41,91	36,96	17,15	14,15	—	22,42	—
—	100,00	—	28,96	27,36	27,73	23,02	21,36	21,22	20,92	21,99	—
1,406	1,162	1,494	1,478	1,472	1,469	1,468	1,507	1,489	1,412	1,436	1,379
$\text{NaNO}_3$	$\text{KNO}_3$	$\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$	"	"	"	"	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NaNO}_3$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	"

Tabelle 6  
System  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Isothermen  $40^\circ$  und  $60^\circ\text{C}$

Punkt Nr	Die Zusammensetzung der Lösung							Das spezifische Gewicht	Die Zusammensetzung der festen Phase	An- merkungen
	Gewichtsprocente			pro 100 g der trockenen Salze						
				Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O			
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Isotherme 40° C										
N''	—	51,20	—	48,80	—	100,00	—	—	NaNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub> KNO <sub>3</sub> NaNO <sub>3</sub> -KNO <sub>3</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O+NaNO <sub>3</sub> +KNO <sub>3</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + KNO <sub>3</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + NaNO <sub>3</sub> " " " " Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O
K''	—	—	39,00	61,00	—	—	100,00	—	—	
G''	—	39,70	24,60	35,70	—	61,74	38,26	—	—	
H''	33,92	9,51	15,23	41,34	57,83	16,21	25,96	1,572	—	
F''	36,50	—	14,21	49,29	71,98	—	28,02	—	—	
37	35,86	9,39	11,32	43,43	63,39	16,60	20,01	1,553	—	
38	37,63	9,90	5,51	46,96	70,95	18,67	10,38	1,508	—	
E''	38,71	10,38	—	50,91	78,99	21,01	—	1,473	—	
A''	42,65	—	—	57,35	100,00	—	—	—	—	
Isotherme 60° C										
N'''	—	55,50	—	44,50	—	100,00	—	—	NaNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub> KNO <sub>3</sub> NaNO <sub>3</sub> +KNO <sub>3</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O+NaNO <sub>3</sub> +KNO <sub>3</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + KNO <sub>3</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O + NaNO <sub>3</sub> " " " " Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O
K'''	—	—	52,00	48,00	—	—	100,00	—	—	
G'''	—	38,13	33,05	28,82	—	53,57	46,43	—	—	
H'''	38,14	7,85	20,03	33,98	57,77	11,89	30,34	1,657	—	
F'''	38,52	—	19,53	41,95	66,36	—	33,64	—	—	
40	42,31	8,10	12,68	36,91	68,49	12,84	18,67	1,651	—	
41	42,39	9,10	7,18	41,33	72,25	15,51	12,24	1,624	—	
E'''	44,38	9,65	—	45,97	82,14	17,86	—	1,531	—	
A'''	50,95	—	—	49,05	100,00	—	—	—	—	



Punkt *H* der Seite  $\text{KNO}_3\text{--Al(NO}_3)_3$ . Das Kristallisationsfeld  $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  nimmt die kleinste der 3 Flächen ein, d. h. bei Gegenwart aller drei Salze besitzt dieses Salz die stärkste Löslichkeit. Die nächste Größe hat das Feld  $\text{NaNO}_3$ ; mit steigender Temperatur wird aber das Kristallisationsfeld  $\text{NaNO}_3$  bedeutend größer. Das in die Lösung eingeführte  $\text{Al(NO}_3)_3$  übt auf das Natriumnitrat eine stark aussalzende Wirkung aus, deshalb werden die Löslichkeitswerte für  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$  im Punkte *H* bei  $0^\circ$  einander annähernd gleich. Von  $20^\circ$  an wird die  $\text{KNO}_3$ -Löslichkeit im Punkte *H* größer als diejenige des  $\text{NaNO}_3$ ; diese Erscheinung ist durch einen höheren Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des  $\text{NaNO}_3$  zu erklären. Bei  $60^\circ$  übertrifft die  $\text{KNO}_3$ -Löslichkeit diejenige des  $\text{NaNO}_3$  schon mehrfach.

Fig. 7 gibt die Polytherme des Punktes *H* nach dem Verfahren von N. S. KURNAKOW. Dieses Verfahren ermöglicht es, die Abhängigkeit zwischen den fünf miteinander verbundenen Größen in einer Ebene darzustellen. So haben wir zum Beispiel in unserem Falle vier Komponenten und die Temperatur.

Der Salzgehalt auf 100 g Wasser ist längs der drei Achsen *OA*, *OK* und *ON* und die Temperatur längs der vierten Achse *OT* aufgetragen. Auf diese Weise wird jede Zusammensetzung durch vier Punkte in entsprechenden Quadranten, und die Polytherme durch vier Kurven dargestellt. Diese Darstellungsweise gibt uns die Möglichkeit, die Zusammensetzung der entsprechenden Lösung für jede beliebige Temperatur abzulesen.

#### Zusammenfassung

Es wurde das System  $\text{Al(NO}_3)_3\text{--KNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  zwischen  $0^\circ$  und  $60^\circ$  untersucht. Die festen Phasen sind  $\text{Al(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KNO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$ . Doppelsalze und Mischkristalle treten nicht auf.

**Leningrad**, Staatliches Institut für angewandte Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. April 1935.

## Über zerrieselnde Metallverbindungen

Von G. TAMMANN und AD. RÜHENBECK

Im folgenden sollen die Beobachtungen, welche über das Zerrieseln von Metallverbindungen im Laufe der Zeit im hiesigen Institut gelegentlich gemacht wurden, übersichtlich zusammengestellt werden.

Es gibt eine Reihe binärer Verbindungen zweier Metalle, welche an feuchter Luft zu einem schwarzen Pulver zerrieseln, obwohl ihre beiden Komponenten luftbeständig sind; in trockener Luft, im Exsikkator, tritt das Zerrieseln vielfach nicht ein. Wenn die betreffenden Verbindungen als Schmelzreguli zerrieseln, so zeigt die ganze Legierungsreihe, welche die zerrieselnde Kristallart enthält, Zerrieselungsercheinungen, welche mit dem Gehalt dieser Kristallart abnehmen. Bei kleinen Gehalten dieser Kristallart werden auf den Schliffebenen nur die Kristalle der Verbindung durch feuchte Luft angegriffen. Dieser Angriff schreitet mit der Zeit in die Tiefe fort, wobei die betreffenden Kristalle sich in ein feines schwarzes Pulver verwandeln. Bei einem 30 Jahre alten Aluminium-Antimonregulus mit 50% Al war die Zerrieselung mehr als 6 mm tief von der Schlifffläche aus eingedrungen. Die Kristalle der Verbindung AlSb hatten sich unter Volumenvergrößerung in ein schwarzes Pulver umgewandelt, wodurch die Schlifffläche aufgeraut war.

Zerrieselnde Verbindungen wurden in den Legierungsreihen, welche Aluminium, Calcium, Magnesium, Cer und Silicium mit einigen anderen Metallen bilden, beobachtet. Eine Übersicht dieser Legierungsreihen gibt Tabelle 1. Die Metalle der ersten Kolonne geben mit denen der folgenden Legierungsreihen, in denen zerrieselnde Verbindungen vorkommen.

Tabelle 1

Al		Fe	Ni	Co	Mn	Cr	Sb
Ca		Ag	Cu	Pb	Tl	—	—
Mg		Pb	Sn	Tl	Cd	Sb	Bi
Ce		Sn	Al	Si	Bi	Mg	Fe
Si		Fe	Mn	Cu	—	—	—



Die zerrieselnden Verbindungen des Aluminiums

In der Tabelle 2 sind die Formeln der Verbindungen des Aluminiums mit anderen Metallen angegeben. Die Formeln der zerrieselnden Verbindungen sind unterstrichen, und außerdem sind die Konzentrationsgrenzen, innerhalb deren Zerrieselungserscheinungen an den Legierungen, welche 27 Jahre in Pappkästchen aufbewahrt worden waren, beobachtet wurden, in Gewichtsprozenten angegeben.

Über die Zerrieselungsgeschwindigkeit ist folgendes zu sagen: An den Eisen-Aluminiumlegierungen mit 40—55% Eisen bemerkte ALFRED G. C. GWYER<sup>1)</sup> nach 1 Jahre Zerrieselungserscheinungen. Nach 27 Jahren waren die Reguli von 35—60% Fe zu einem feinkörnigen schwarzen Pulver zerrieselt.

Bei den Legierungen des Nickels und Kobalts mit Aluminium waren einige Monate nach ihrer Herstellung Zerrieselungserscheinungen nicht beobachtet worden<sup>2)</sup>. Aber nachdem die Legierungen 10 Jahre in der Laboratoriumsluft gelegen hatten, waren die Verbindungen NiAl<sub>2</sub> bzw. Co<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> zu einem schwarzen Pulver zerrieselt. Unter dem Mikroskop erschien dieses schwarze Pulver bestehend aus Körnern mit glänzenden Oberflächen.

Tabelle 2  
Verbindungen des Aluminiums mit

Fe	<u>FeAl<sub>3</sub></u>	<u>Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub></u>	—	35—60% Fe
Ni	NiAl <sub>3</sub>	<u>NiAl<sub>2</sub></u>	NiAl	42—60% Ni
Co	<u>Co<sub>3</sub>Al<sub>13</sub></u>	<u>Co<sub>2</sub>Al<sub>5</sub></u>	CoAl	40—55% Co
Mn	<u>MnAl<sub>3</sub>?</u>	Mn <sub>3</sub> Al?	—	35—85% Mn
Cr	<u>AlCr<sub>3</sub></u>	—	—	45—75% Cr
Cu	CuAl <sub>2</sub>	Cu <sub>3</sub> Al?	—	—
Sb	<u>AlSb</u>	—	—	50—95%
Sn	} keine Verbindung keine Zerrieselung			
Pb				
Cd				
Bi				

Die Legierungen des Mangans und Chroms mit Aluminium sind an der Luft unbeständig, weil ihre Verbindungen MnAl<sub>3</sub> und Cr<sub>3</sub>Al

<sup>1)</sup> A. G. C. GWYER, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 136; Inst. of Met. 38 (1927), 35.

<sup>2)</sup> A. G. C. GWYER, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 136.

zerrieseln<sup>1)</sup>. Nach SPERRY und HUNT<sup>2)</sup> zerfallen die Legierungen des Aluminiums mit 50% Ni, Mn oder Cr nach einiger Zeit beim Liegen an der Luft zu einem grauen kristallinen Pulver.

Bei den vielfach benutzten Cu-Al-Legierungen sind Zerrieselungserscheinungen nie beobachtet worden.

Zinn, Blei, Cadmium und Wismut bilden mit Aluminium keine Verbindungen. Die betreffenden Legierungen zerrieseln daher auch nicht.

Aluminium und Antimon mischen sich im flüssigen Zustande gleich nach dem Zusammenschmelzen wenig. Mit der Zeit wächst unter Verbindungsbildung die Mischbarkeit. Je höher die Schmelze erhitzt wird, um so größere Mengen der Kristallart AlSb scheiden sich bei der Abkühlung aus. Bei der Herstellung der Legierungen zwischen 50—95% Sb wurde vor 30 Jahren beobachtet, daß sie im Laufe weniger Tage zu einem schwarzen Pulver zerrieseln. Auf den Schliffflächen der aluminiumreichen Reguli wurden die Kristalle AlSb mit der Zeit schwarz und zerfielen in ein schwarzes Pulver.

Bei der erneuten Herstellung der AlSb-Legierung mit 81,6% Sb aus einem viel reineren Aluminium mit 0,05% Beimengungen von Fe und Si im Porzellan- oder Sinterkorundrohr ergab sich, daß auf der Schlifffläche die AlSb-Verbindung an feuchter Luft dunkel wurde im Gegensatz zu den die Grundmasse bildenden Sb-Kristallen. Nach 3 Tagen ließ sich diese dunkle Schicht mit einem Messer als schwarzes Pulver abschaben. Ein merkliches Zerrieseln an feuchter Luft trat erst nach 20 Tagen ein. Auch der Zusatz von 1% Fe zu der AlSb-Verbindung bewirkte nicht einen schnelleren Zerfall.

#### Die zerrieselnden Verbindungen des Calciums

In der Tabelle 3 sind die Formeln der Verbindungen des Calciums mit anderen Metallen angegeben. Die Formeln der zerrieselnden Verbindungen sind unterstrichen. In Gewichtsprozenten sind die Konzentrationsgrenzen, innerhalb deren Zerrieselungserscheinungen bald nach der Herstellung der Legierungsreihen beobachtet wurden, angegeben.

<sup>1)</sup> G. HINDRICH, Z. anorg. Chem. **59** (1908), 433.

<sup>2)</sup> SPERRY u. HUNT, Trans. Amer. Inst. Min. Engin. **29** (1900), 280, 1029.



Tabelle 3  
Verbindungen des Calciums mit:

Ag	<u>Ag<sub>3</sub>Ca</u>	<u>AgCa</u>	<u>AgCa<sub>2</sub>?</u>	20—100% Ca
Cu	<u>Cu<sub>4</sub>Ca</u>	—	—	8—100% Ca
Pb	<u>Pb<sub>3</sub>Ca</u>	<u>PbCa</u>	<u>PbCa<sub>2</sub></u>	0—100% Ca
Tl	<u>Tl<sub>3</sub>Ca</u>	<u>Tl<sub>4</sub>Ca<sub>3</sub></u>	<u>TlCa</u>	0—100% Ca

Über die zerrieselnden Verbindungen ist im einzelnen folgendes zu sagen<sup>1)</sup>:

Die Legierungen des Calciums mit Silber von 0—12% Ca wirken nicht auf Wasser ein, die von 12—16% Ca nur schwach. Die Legierungen von 16—100% Ca zersetzen Wasser stürmisch. Dementsprechend sind die Reguli bis etwa 20% Ca an der Luft beständig, alle übrigen zerfallen ziemlich schnell zu einem grauen Pulver.

Die Legierungen von Calcium und Kupfer mit 0—8% Ca entwickeln aus Wasser im Laufe mehrerer Stunden nicht merkliche Mengen von Wasserstoff. Sie verändern an der Luft auch im Laufe von 10 Jahren ihr Aussehen wenig. Die Legierungen mit mehr als 8% Ca zersetzen Wasser unter Wasserstoffentwicklung und laufen an der Luft schnell an. Ebenso wie die Silberlegierungen des Calciums zerfallen auch diese Legierungen an der Luft in 2—3 Stunden zu Pulver, das bis zu 35% Ca die Farbe des Messings hat.

Alle Blei-Calciumverbindungen zerfallen an der Luft zu tief-schwarzen Pulvern. Im Exsikkator aber können sie bis zu einem Monat im kompakten Zustande aufbewahrt werden.

Die Calcium-Thalliumverbindungen zerrieseln schnell an der Luft und langsam im Exsikkator.

#### Die zerrieselnden Verbindungen des Magnesiums

In der Tabelle 4 sind die Formeln der zerrieselnden Verbindungen unterstrichen und in Gewichtsprozenten die Grenzen, innerhalb deren Zerrieselungserscheinungen beobachtet wurden, angegeben.

Die Verbindung PbMg<sub>2</sub> zerrieselt an wasserdampfhaltiger Luft zu einem schwarzen Pulver. Im Exsikkator über Phosphorsäureanhydrid wurden auch im Laufe eines Jahres keine Zerrieselungserscheinungen beobachtet. Das schwarze Pulver verwandelt sich an der Luft im Laufe von 2 Monaten in ein hellgelbes Pulver der Zusammensetzung (PbO·2MgO)·3H<sub>2</sub>O<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> N. BAAR, Z. anorg. Chem. 70 (1911), 352.

<sup>2)</sup> G. GRUBE, Z. anorg. Chem. 44 (1905), 117.

Tabelle 4  
Verbindungen des Magnesiums mit:

Pb	<u>PbMg<sub>2</sub></u>	—	—	50— 97% Pb
Sn	<u>SnMg<sub>2</sub></u>	—	—	40— 97% Sn
Tl	<u>Tl<sub>3</sub>Mg<sub>8</sub></u>	<u>TlMg<sub>2</sub></u>	<u>Tl<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub></u>	65— 95% Tl
Cd	<u>CdMg</u>	—	—	70— 90% Cd
Bi	<u>Bi<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub></u>	—	—	60—100% Bi
Sb	<u>Sb<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub></u>	—	—	30— 95% Sb
Al	Al <sub>3</sub> Mg <sub>4</sub>	—	—	zerrieselt nicht
Zn	Zn <sub>2</sub> Mg	—	—	zerrieselt nicht

Die Verbindung SnMg<sub>2</sub> zerrieselt etwas langsamer an wasserdampfhaltiger Luft als die Verbindung PbMg<sub>2</sub>, wobei sich ein Gemenge von SnO und MgO bildet<sup>1)</sup>.

Die Verbindungen des Thalliums mit Magnesium schwärzen sich sowohl an feuchter als auch an trockener Luft und zerrieseln bald<sup>1)</sup>.

Die Verbindung CdMg zerrieselt an feuchter Luft und ist in trockener Luft beständig. Dasselbe ist von der Verbindung Bi<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>Mg<sub>3</sub> zu sagen<sup>2)</sup>.

Dagegen sind die Verbindungen des Magnesiums mit Aluminium und Zink, Al<sub>3</sub>Mg<sub>4</sub> und Zn<sub>2</sub>Mg, an der Luft beständig und verlieren auch in wasserdampfhaltiger Luft ihren Glanz nicht so schnell wie die in ihnen enthaltenen Metalle<sup>3)</sup>.

#### Die zerrieselnden Verbindungen des Natriums und Kaliums

Die Verbindungen des Natriums und Kaliums mit anderen Metallen werden durchweg von feuchter Luft angegriffen. Auch Verbindungen wie NaZn<sub>11</sub><sup>4)</sup> oder KZn<sub>12</sub><sup>5)</sup>, welche wenig Alkalimetall enthalten, bedecken sich an der Luft schnell mit Oxydschichten.

#### Die zerrieselnden Verbindungen des Cers

In der Tabelle 5 sind die Formeln der Verbindungen des Cers mit anderen Metallen angegeben. Die Formeln der zerrieselnden Verbindungen sind unterstrichen. Weiterhin sind die angenäherten

<sup>1)</sup> G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **46** (1905), 76.

<sup>2)</sup> G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **49** (1906), 72.

<sup>3)</sup> G. GRUBE, Z. anorg. Chem. **45** (1905), 230.

<sup>4)</sup> C. H. MATHEWSON, Z. anorg. Chem. **48** (1905), 196.

<sup>5)</sup> D. SMITH, Z. anorg. Chem. **56** (1907), 107.



Konzentrationsgrenzen, innerhalb deren Zerrieselungserscheinungen auftreten, in Gewichtsprozenten angegeben.

Tabelle 5  
Verbindungen des Cers mit:

Sn	<u>Ce<sub>2</sub>Sn</u>	<u>Ce<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub></u>	<u>CeSn<sub>2</sub></u>	—	—	0—80% Sn
Al	Ce <sub>3</sub> Al	Ce <sub>2</sub> Al	<u>CeAl</u>	<u>CeAl<sub>2</sub></u>	<u>CeAl<sub>4</sub></u>	18—44% Al
Si	CeSi	—	—	—	—	70—100% Ce
Bi	<u>BiCe<sub>3</sub></u>	<u>Bi<sub>3</sub>Ce<sub>4</sub></u>	<u>BiCe</u>	<u>Bi<sub>2</sub>Ce</u>	—	25—75% Bi
Mg	Ce <sub>4</sub> Mg	CeMg	CeMg <sub>3</sub>	CeMg <sub>9</sub>	—	20—70% Mg
Fe	CeFe <sub>3</sub>	CeFe <sub>5</sub>	—	—	—	50—100% Ce

Mit wachsendem Zinngehalt der Cer-Zinnverbindungen nimmt die Zerrieselungsgeschwindigkeit ab. Die Legierungen mit 0—50% Sn, welche die Verbindung Ce<sub>2</sub>Sn enthalten, bedecken sich an der Luft schnell mit einem Pulver, das zwischen 0 und 30% Sn gelblich gefärbt, zwischen 30 und 50% Sn aber schwarz ist. Die Verbindung CeSn<sub>2</sub> ist bedeutend beständiger, und ein Regulus mit 90% Sn zeigt auch nach Monaten keine Zerfallserscheinungen. Die Verbindung Ce<sub>2</sub>Sn zersetzt am schnellsten das Wasser unter Bildung eines schwarzen Schlammes<sup>1)</sup>.

Im Gegensatz zu den Cer-Blei- und Ce-Sn-Legierungen sind die Cer-Aluminiumlegierungen auch an feuchter Luft beständig, wenn sie in einem Porzellanrohr erschmolzen waren. Legierungen, welche im Kohlerohr erschmolzen waren, zeigten aber besonders bei höheren Aluminiumgehalten Zerrieselungserscheinungen<sup>2)</sup>.

Die Cer-Siliciumlegierungen, welche die primär ausgeschiedene Verbindung CeSi enthalten, sind an der Luft beständig. Legierungen mit mehr als 70% Ce, hergestellt im Kohlerohr, zerrieseln innerhalb weniger Minuten<sup>2)</sup>.

Von den Cer-Wismutlegierungen ist die wismutärmste am luftbeständigsten. Die Legierungen mit 25—75% Bi zerrieseln schon innerhalb weniger Stunden zu einem schwarzen Pulver. Durch Anfeuchten mit Wasser wird der Zerfall dieser Legierung sehr beschleunigt, so daß ihre Temperatur zuweilen bis zur Selbstentzündung anwächst<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **72** (1911), 319.

<sup>2)</sup> R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **75** (1912), 45.

<sup>3)</sup> R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **84** (1914), 326.

Die 4 Cer-Magnesiumverbindungen sind luftbeständig. Die Verbindung  $\text{CeMg}_2$  zerfällt im Laufe von Tagen in kleine metallische Körnchen, die sich an der Luft nicht oxydieren. Es handelt sich hier offenbar um eine polymorphe Umwandlung<sup>1)</sup>.

Die beiden Cer-Eisenverbindungen sind luftbeständig. Die Legierungen mit freiem Cer (über 50% Ce) werden ziemlich schnell oxydiert<sup>2)</sup>.

Am wenigsten luftbeständig sind die Legierungen des Cers mit Blei, Zinn und Wismut; dann folgen die aluminiumreicheren Cerverbindungen und die Cer-Silicium- und Cer-Eisenlegierungen mit höheren Cer-Gehalten. Schließlich sind die Verbindungen des Cers mit Magnesium luftbeständig.

#### Die zerrieselnden Verbindungen des Siliciums

Auch geringe Beimengungen können das Zerrieseln von Legierungen verursachen, welche ohne diese Beimengungen luftbeständig sind. Es wurde schon erwähnt, daß Cer-Siliciumlegierungen, hergestellt im Kohlerohr, zerrieseln, während solche, die im Porzellanrohr hergestellt waren, nicht zerrieseln.

An den Eisen-Aluminiumlegierungen mit 33—100% Si wurden Zerrieselungerschwünungen beobachtet<sup>3)</sup>, wenn sie Phosphor (etwa 1%) und Aluminium (etwa 3%) enthielten. Während dieser Zerrieselung entwickelt sich Phosphorwasserstoff. Ähnliches ist auch für die Mangan-Siliciumlegierungen mit 45—49% Si beobachtet worden<sup>3)</sup>.

Obwohl die Komponenten der Kupfer-Siliciumlegierungen Wasserdampf nicht zersetzen und Kupfer an wasserdampfhaltiger Luft bei 20° nicht merklich anläuft, so wird die Verbindung  $\text{Cu}_3\text{Si}$  in wenigen Tagen an der Luft rot<sup>4)</sup>. Nach etwa 10 Jahren waren die in einem Pappkasten verwahrten Cu-Si-Legierungen von 11,5—60% Si zerrieselt. Auch in den siliciumreicheren Legierungen war zu erkennen, daß das Eutektikum zwischen den primär ausgeschiedenen großen Si-Kristallen, welches die Verbindung  $\text{Cu}_3\text{Si}$  enthält, stark oxydiert war. Die Reguli der Zusammensetzung  $\text{Cu}_3\text{Si}$  waren in braunrote Stücke zerfallen. Behandelt man diese mit konzentrierter Salzsäure, so wird das in ihnen enthaltene  $\text{Cu}_2\text{O}$  gelöst, und das Silicium bleibt in makroskopischen Kriställchen zurück. Obwohl in den Kristallen

<sup>1)</sup> R. VOGEL, Z. anorg. Chem. **91** (1915), 277.

<sup>2)</sup> R. VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **99** (1917), 25.

<sup>3)</sup> N. KURNAKOW, Z. anorg. u. allg. Chem. **125** (1927), 207.

<sup>4)</sup> E. RUDOLPHI, Z. anorg. Chem. **53** (1907), 216.



der Verbindung  $\text{Cu}_3\text{Si}$  des Siliciums atomistisch zwischen den Cu-Atomen verteilt ist, hatten doch diese sich bei der langsamen Oxydation zu makroskopisch sichtbaren Kriställchen vereinigt.

Die Bildung mikroskopischer Kriställchen der edleren Komponente bei der Zerrieselung widerspricht der Erwartung, daß sie sich als atomistischer Staub ausscheidet. Beim Abbau von Mischkristallen oder Metallverbindungen des Goldes durch flüssige chemische Agentien wurde bemerkt, daß sich hierbei ebenfalls nicht ein atomistischer Goldstaub bildet, sondern Goldkriställchen (schwarzes Gold), deren Teilchengröße die des kolloidalen Goldes weit übertrifft. Mit wachsender Temperatur, bei der sich der Abbau vollzog, wurden die Goldkriställchen braun und bei noch höherer gelb, also mit wachsender Temperatur Teilchenvergrößerung<sup>1)</sup>. Bei der Einwirkung flüssiger Agentien ist den Atomen der edleren Komponente durch die Beweglichkeit des Agens größere Möglichkeit für den Zusammenschluß in große Kristalle geboten als beim Zerrieseln.

Magnesium und Aluminium sind auch in wasserdampfhaltiger Luft beständig, weil sich auf ihnen schützende Deckschichten bilden. Calcium und Cer verwahrt man im Exsikkator, um die Bildung von Hydroxydrinden auf ihnen zu verhindern. Im Vergleich zu diesen vier Metallen sind eine Reihe ihrer Verbindungen mit anderen Metallen sehr viel weniger beständig gegenüber der Einwirkung von wasserdampfhaltiger Luft.

Der Grund hierfür ist im folgenden zu sehen: Auf Aluminium und Magnesium bilden sich in wasserdampfhaltiger Luft festhaftende, zusammenhängende, nicht abwischbare Hydroxydschichten. Auf ihren zerrieselnden Verbindungen, wie  $\text{AlSb}$  oder  $\text{PbMg}_2$ , bilden sich in wasserdampfhaltiger Luft nichtzusammenhängende, abwischbare, schwarze Pulverschichten, welche für Wasserdampf durchlässig sind. Daher wird beim Aluminium und Magnesium die Einwirkung des Wasserdampfes gehemmt, bei ihren zerrieselnden Verbindungen aber nicht.

Da auf den zerrieselnden Verbindungen sich schwarze, pulverförmige Schichten bilden, so ist das ein Hinweis darauf, daß sich das unedlere Metall in das betreffende Hydroxyd verwandelt, während das edlere Metall der Verbindung als sehr fein verteiltes Metall dem Hydroxyd beigemischt ist, und dieses an der Bildung einer zusammenhängenden Haut hindert. Wenn dagegen aus beiden Metallen bei Einwirkung von Wasserdampf Hydroxyde entstehen, so ist die Mög-

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 118 (1921), 48.

lichkeit gegeben, daß beide zusammen im statu nascendi eine zusammenhängende Haut bilden, wie auf den Mischkristallen der Al-Mg-Legierungen.

Man könnte vermuten, daß auf die Beständigkeit der Verbindungen an wasserdampfhaltiger Luft die Stellung des edleren Metalles in der galvanischen Spannungsreihe von Einfluß ist. In der folgenden Tabelle sind die Metalle, mit denen Aluminium und Magnesium Legierungsreihen bilden, in der Reihenfolge ihrer Stellung in der galvanischen Spannungsreihe aufgeführt. Die Metalle, in deren Legierungsreihen Zerrieselung eintritt, sind unterstrichen. Man ersieht, daß Aluminium mit dem unedelsten Metall Magnesium und auch mit den drei edelsten nichtzerrieselnde Verbindungen bildet, wohl aber mit den Metallen vom Mangan bis zum Antimon. Ganz ähnlich verhalten sich die Legierungsreihen des Magnesiums. Auch das Magnesium bildet mit dem unedelsten Metall, dem Aluminium und Zink, sowie mit den edelsten, Cu, Ag und Au, Legierungsreihen, welche nicht zerrieseln, während es mit den Metallen vom Cadmium bis zum Antimon zerrieselnde Verbindungen bildet.

Tabelle 6

Al		Mg	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Sb</u>	Cu	Ag	Au	
Mg		Al	Zn	<u>Cd</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	Cu	Ag	Au

Schließlich ist noch die Tatsache zu erklären, daß es eine Reihe von Verbindungen oder Mischkristallen unedler mit sehr edlen Metallen gibt, welche Wasserdampf nicht zersetzen. So bildet Aluminium mit Gold folgende luftbeständige Kristallarten:  $\text{Au}_4\text{Al}$ ,  $\text{Au}_5\text{Al}_2$ ,  $\text{Au}_2\text{Al}$ ,  $\text{AuAl}$  und  $\text{AuAl}_2$ , und Magnesium mit Gold die Kristallarten:  $\text{AuMg}$ ,  $\text{AuMg}_2$ ,  $\text{AuMg}_3$  und  $\text{Au}_2\text{Mg}_5$ . Der Wasserdampf wird auf die Aluminium- oder Magnesiumatome in den Oberflächen dieser Kristallarten wirken und sie in Hydroxyde verwandeln. Die Goldatome aber könnten ähnlich wie an den Oberflächen der Mischkristalle des Kupfers mit Gold nach Entfernung der Cu-Atome zusammenhängende Goldschichten<sup>1)</sup> bilden, wodurch die Einwirkung des Wasserdampfes aufhört. Diese Möglichkeit wäre auf röntgenoskopischem Wege prüfbar.

<sup>1)</sup> L. GRAF, Metallwirtsch. 11 (1932), 77.

**Göttingen**, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Mai 1935.



## Über das gesteigerte Sorptionsvermögen von Zinkchromit im Status nascendi

[Aktive Oxyde. 90. Mitteilung <sup>1)</sup>]

Von JOSEF HAMPEL

Mit 2 Figuren im Text

### I. Problemstellung

HÜTTIG, RADLER und KITTEL<sup>2)</sup> haben gezeigt, daß bei der chemischen Vereinigung von Zinkoxyd und Chromoxyd vor der Bildung des kristallisierten Zinkchromits Zustände durchschritten werden, welche sich durch maximale katalytische Wirksamkeiten und hohe magnetische Suszeptibilitäten auszeichnen. KOSTELITZ<sup>3)</sup> hat in einer ausgedehnten Experimentalarbeit die gesteigerte allgemeine und die individuelle charakteristische selektive katalytische Wirksamkeit dieser Zustandsformen gegenüber der Reaktion des Methanolzerfalles dargetan. Inzwischen sind ähnliche Erscheinungen auch an einer großen Reihe anderer Oxydgemische gefunden und eingehend beschrieben worden<sup>4)</sup>. Von HEDVALL<sup>5)</sup> rührt der Hinweis auf die Allgemeinheit der Status-nascens-Erscheinungen im festen Zustand her. Ein besonderes Interesse mußte der Frage nach der gesteigerten chemischen Reaktivität und dem Sorptionsvermögen solcher fester Additionsverbindungen im Entstehungszustand zukommen. JANDER und SCHEELE<sup>6)</sup> haben im Verlaufe der Reaktionen zwischen  $\text{BaCO}_3 + \text{MoO}_3$ , ferner  $\text{BaCO}_3 + \text{WO}_3$ , ferner  $\text{ZnO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  in der Tat auch ein Durchschreiten eines Maxi-

<sup>1)</sup> 89. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. E. TSCHAKERT u. H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 241; 84. Mitteilung: H. KITTEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **222** (1935), 1.

<sup>2)</sup> 50. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. **38** (1932), 442.

<sup>3)</sup> 83. Mitteilung: O. KOSTELITZ, Kolloidchem. Beih. **41** (1934), 58.

<sup>4)</sup> Vgl. in dieser Abhandlungsreihe die Mitteilungen Nr. 59, 64, 69, 72, 73, 74, 75, 78, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 87, 89.

<sup>5)</sup> J. A. HEDVALL, Svensk. Kem. Tidskr. **44** (1933), 80.

<sup>6)</sup> W. JANDER u. W. SCHEELE, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 55.

mums des Sorptionsvermögens gegenüber Fuchsin und Methylviolett aus wäßrigen Lösungen beobachtet. Im Gegensatz hierzu konnten HÜTTIG, ZINKER und KITTEL<sup>1)</sup> im Verlaufe einer gegenseitigen Einwirkung innerhalb eines Gemisches  $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$  das analoge Phänomen gegenüber einer Lösung von Bordeauxrot R in Methanol nicht beobachten. Die Sorptionsfähigkeit sank ziemlich gleichmäßig von dem Werte, der dem ursprünglichen Gemisch zukam, mit steigender Temperatur der Vorbehandlung gegen minimale Werte ab.

Im nachfolgenden wird das Sorptionsvermögen untersucht, welches ein stöchiometrisches Gemisch von Zinkoxyd und Chromoxyd im Verlaufe seines Überganges in den kristallisierten Zinkchromit gegenüber Lösungen von Kongorot bzw. Säurefuchsin bzw. Eosin in Methanol besitzt. Hierbei wurde mit besonderer Sorgfalt darauf geachtet, daß die untersuchten Präparate identisch sind mit denjenigen, von welchen bereits andere Eigenschaften bestimmt wurden<sup>2)</sup>, so daß diese Ergebnisse zwecks Gewinnung eines Gesamtbildes mit den früheren Ergebnissen in Relation gesetzt werden können. Die von SCHWAB und SCHULTES<sup>3)</sup> angegebenen Prinzipien zur Oberflächenbestimmung an Katalysatoren durch Farbstoffadsorption rechtfertigten überdies die Hoffnung, zumindest auch Anhaltspunkte über die relativen Veränderungen der Oberflächengröße während der hier interessierenden Vorgänge zu gewinnen. Da die verwendeten Farbstoffe sich untereinander weitgehend durch ihre Molekulargröße unterscheiden, mußten mit Rücksicht auf die feinen Poren die ihnen zugängliche Oberfläche verschieden groß sein; diese Verschiedenheiten der Ergebnisse könnten demnach wiederum zu Rückschlüssen auf die Verteilung der Porengröße führen.

## 2. Die Ausgangsmaterialien und die Untersuchungsmethoden

Das Zinkoxyd wurde durch Zersetzung von wasserfreiem Zinkoxalat in genau der gleichen Weise wie das „Präparat  $\text{ZnO}$  55“ von HÜTTIG, RADLER und KITTEL<sup>2)</sup> (S. 442) dargestellt. Das Chrom-III-oxyd wurde dargestellt durch tropfenweises Versetzen einer normalen Chrom-III-nitrat-Lösung mit einer aus weitgehend gereinigtem  $\text{NH}_3$  hergestellten n/10-Ammoniumhydroxydlösung, Dekantation des Niederschlages bis zur  $\text{NO}_3'$ -Freiheit des Waschwassers,

<sup>1)</sup> 75. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, D. ZINKER u. H. KITTEL, Z. Elektrochem. 40 (1934), 309, Fig. 3.

<sup>2)</sup> 50. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, l. c.

<sup>3)</sup> G.-M. SCHWAB u. H. SCHULTES, Z. angew. Chemie 45 (1932), 341.



Trocknen und Zerreiben in der Achatreibschale und zweistündiges Glühen über dem Teclubrenner in kleinen Anteilen in einem weitgehend gereinigten und getrockneten Wasserstoffstrom; die Entstehung dieses Präparates ist also sehr ähnlich derjenigen des „Präparates  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1)“ von HÜTTIG, RADLER und KITTEL<sup>1)</sup> (S. 442). Jedes Präparat wurde für sich durch Müllergaze mit 10000 Maschen pro  $\text{cm}^2$  gedrückt, dann wurden die beiden Oxyde im stöchiometrischen Verhältnis  $1\text{ZnO}:1\text{Cr}_2\text{O}_3$  gemischt, geschüttelt, in der Achatreibschale verrieben und neuerdings durch diese Müllergaze gedrückt; hierauf wurden einzelne Anteile der Mischung während 6 Stunden im elektrischen Ofen auf der für jedes einzelne Präparat charakteristischen Temperatur  $t_1$  gehalten; diese Temperatur ( $= t_1$ ) betrug bei den einzelnen Präparaten  $200^\circ$ ,  $310^\circ$ ,  $400^\circ$ ,  $450^\circ$ ,  $525^\circ$ ,  $575^\circ$ ,  $700^\circ$ ,  $800^\circ$  und  $900^\circ$ . Wir bezeichnen diese Präparate als Präparatenreihe I. Sie stimmt überein mit der Präparatenreihe von HÜTTIG, RADLER und KITTEL (l. c.)  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (4, 5, 6, 7, 8, 11), jedoch zeigt der Ablauf der Vorgänge bei der Präparatenreihe I eine Verspätung entsprechend etwa ( $\Delta t_1 =$ )  $40^\circ$ ; nach den Messungen von FUNKE zeigt in der Präparatenreihe I das Präparat mit  $t_1 = 400^\circ$  zwischen 480 und 950 Gauss eine feldstärkenunabhängige magnetische Suszeptibilität  $= \chi = 20,33 \cdot 10^{-6}$  bei einem Schüttgewicht  $= \rho = 0,92$ ; dies ist recht angenähert auch die magnetische Charakteristik des Präparates  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (5) (vgl. oben), welches bei  $360^\circ$  vorerhitzt wurde und dem ein feldstärkenunabhängiges  $\chi = 22,29 \cdot 10^{-6}$  zukommt, wohingegen in der gleichen Reihe an dem bei  $400^\circ$  vorerhitzten Präparat  $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  (6) bereits die hohen feldstärkenabhängigen, zwischen  $65,4 \cdot 10^{-6}$  und  $57,6 \cdot 10^{-6}$  liegenden Suszeptibilitäten gemessen wurden.

Die Präparatenreihe II unterscheidet sich von der Präparatenreihe I nur dadurch, daß das Erhitzen der Gemische auf die Temperatur  $t_1$  nicht an der Luft, sondern in einem sauerstofffreien Stickstoffstrom erfolgte. Die magnetischen Eigenschaften des durch ein  $t_1 = 400^\circ$  gekennzeichneten Präparates dieser Reihe sind  $\chi$  (bei 480 Gauss)  $= 17,05 \cdot 10^{-6}$ ,  $\chi$  (bei 950 Gauss)  $= 17,02 \cdot 10^{-6}$  und  $\rho = 0,94$ .

Die Sorptionsversuche wurden so durchgeführt, daß je 0,1 g des Präparates mit  $25 \text{ cm}^3$  Farbstofflösung in einem Erlenmeyerkolben versetzt wurden, in diesem Zustand 30' bei  $30,0^\circ$  verblieben,

<sup>1)</sup> 50. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, l. c.

wobei alle 5 Minuten in stets der gleichen Weise umgeschüttelt wurde. Hierauf wurde in stets der gleichen Weise und Dauer rasch zentrifugiert und die in Lösung verbliebene Farbstoffmenge kolorimetrisch bestimmt. Als Sorptiva wurden verwendet Kongorot D.A.B. 6, Säurefuchsin O, M.L.B. und Eosin extra M.L.B. Von diesen Farbstoffen wurden Lösungen in Methanol von der Konzentration  $10^{-5}$  Mole/Liter hergestellt; das Methanol wurde als Lösungsmittel dem Wasser vorgezogen, weil bei dem letzteren unerwünschte Veränderungen des Präparates (Hydrolyse, Hydratation u. a.) zu befürchten waren.

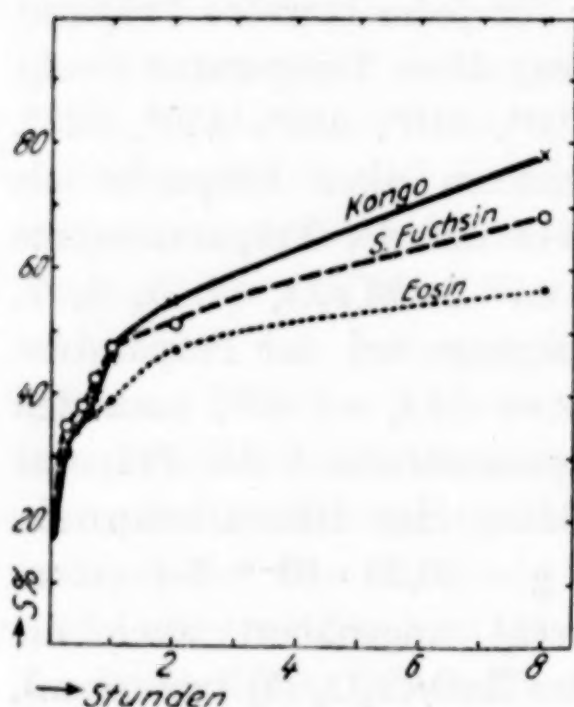


Fig. 1

Die bei den nachfolgenden Versuchen eingehaltene Sorptionsdauer von 30' stellt keinen endgültigen Gleichgewichtszustand dar, sondern dient nur zum Vergleich des Verhaltens der Präparate untereinander. Der endgültige Gleichgewichtszustand dürfte erst nach sehr langen Zeiten erreicht werden und bei einer weitgehenden Entfernung des Farbstoffes aus der Flüssigkeit liegen. Darüber unterrichten die Versuche über die Abhängigkeiten der sorbierten Menge von der Sorptionsdauer. In der Fig. 1 ist auf der Abszissenachse die Sorptionsdauer (Stunden), auf der Ordinatenachse die Prozente von dem in der Anordnung enthaltenen Farbstoffe, welche von dem Bodenkörper aufgenommen wurden, aufgetragen. Es wurden hier stets 0,05 g des durch  $t_1 = 450^\circ$  gekennzeichneten Präparates der Reihe I verwendet.

### 3. Die Ergebnisse

sind in der Fig. 2 in den Feldern *a*, *b* und *c* graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Temperatur der Vorbehandlung des Präparates ( $= t_1$ ), auf der Ordinatenachse die Anzahl Prozente ( $= s$ ) des gesamten Farbstoffes, welche von dem Bodenkörper sorbiert wurde, aufgetragen. Das Feld *a* bezieht sich auf die Versuche mit Kongorot, das Feld *b* auf diejenigen mit Säurefuchsin, das Feld *c* auf Eosin. Die an der Präparatenreihe I gewonnenen Ergebnisse sind gestrichelt gezeichnet, die experimentell bestimmten Punkte



durch ein  $\times$  kenntlich gemacht. Die an der Präparatenreihe II gewonnenen Ergebnisse sind stark voll gezeichnet, die experimentell bestimmten Punkte sind durch einen  $\circ$  gezeichnet. Überdies ist in den Feldern *a*, *b* und *c* auch das Verhalten der ungemischten Ausgangskomponenten, nämlich des reinen Zinkoxyds als auch des reinen Chromoxyds mit der entsprechenden Temperaturvorbehandlung ( $=t_1$ ) angegeben. Bei den Versuchen mit Zinkoxyd betrug jedesmal die Einwaage  $=0,0349$  g, bei den Versuchen mit Chromoxyd  $0,0651$  g; es sei darauf hingewiesen, daß bei den Versuchen mit den Gemischen beider Komponenten die Einwaage  $=0,1000$  g, nämlich  $0,0349$  g  $\text{ZnO}$  +  $0,0651$  g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  betrug; man hat demnach bei den Versuchen mit den Einzelkomponenten das Verhalten ermittelt, das sich einstellt, wenn die andere Komponente abwesend ist.

Die Felder *d*, *e* und *f* betreffen frühere Versuchsergebnisse, welche für den unmittelbaren Vergleich hier aufgenommen sind. In dem Feld *d* sind die Sorptionsergebnisse eingezeichnet, welche JANDER und SCHEELE<sup>1)</sup> (S. 60, Fig. 3) an einer ähnlichen Präparatenreihe in bezug auf die Sorptionsfähigkeit gegenüber Fuchsin und Methylviolett erhalten haben. In dem Feld *e* sind auf 3 Ordinatenachsen die katalytischen Wirksamkeiten gegenüber dem Methanolzerfall ( $=\varphi$ , voll ausgezogen), die magnetischen Suszeptibilitäten ( $=\chi$ , gestrichelt

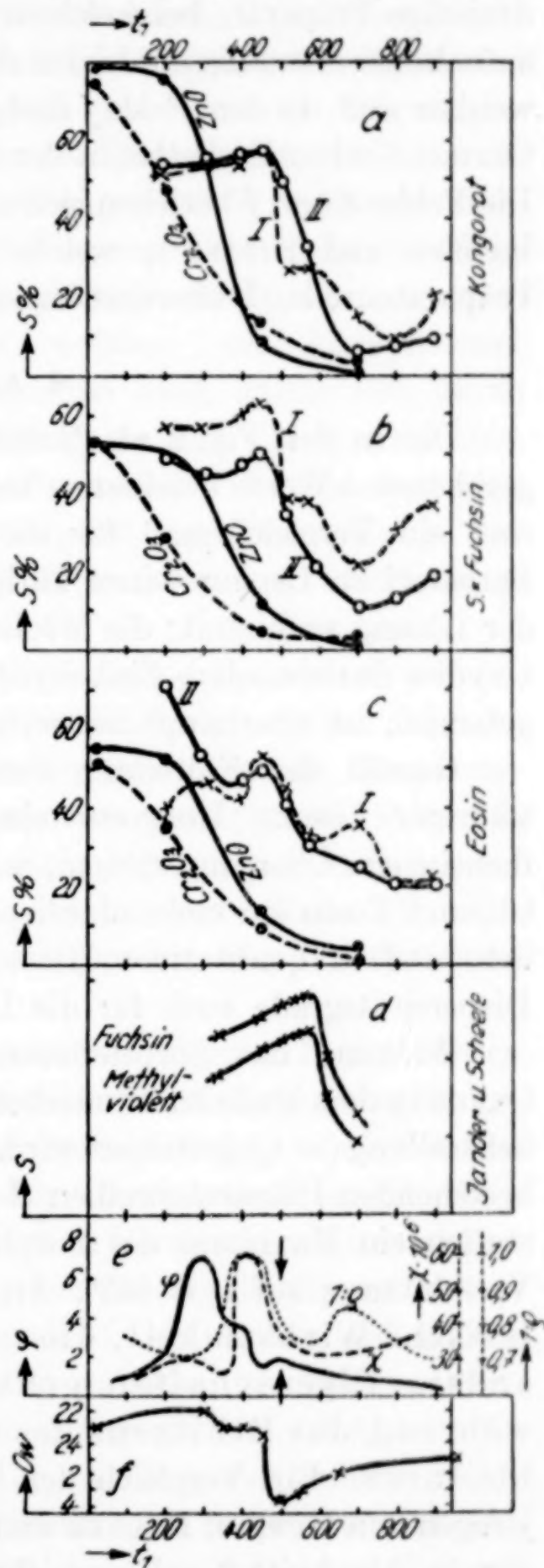


Fig. 2

<sup>1)</sup> W. JANDER u. W. SCHEELE, l. c.

gezeichnet) und die Räumigkeiten, d. h. der reziproke Wert der Schüttgewichte ( $= 1 : \rho$ , punktiert) eingetragen; der Pfeil bezeichnet dasjenige Präparat, bei welchem in den röntgenographischen Pulveraufnahmen erstmalig die Linien des kristallisierten Zinkchromits nachweisbar sind. In dem Felde *f* sind die Farbangaben nach dem 24teiligen OSTWALD'schen Farbatlas in der üblichen Weise graphisch dargestellt. Die Felder *e* und *f* beziehen sich auf diejenigen Präparate von HÜTTIG, RADLER und KITTEL<sup>1)</sup>, welche im vorigen Abschnitt als mit der Präparatenreihe I übereinstimmend bezeichnet wurden.

#### 4. Auswertung

Die in der Fig. 2 als Maßstab für das Sorptionsvermögen angegebenen *s*-Werte bezeichnen keinen Gleichgewichtszustand, sondern sind ein Vergleichsmaß für die Geschwindigkeit, mit welcher der Farbstoff zu Beginn seiner Tätigkeit als Sorbens den Farbstoff aus der Lösung aufnimmt; die Möglichkeit, in solchen Fällen bei aktiven Oxyden (insbesondere Zinkoxyd) zu einem Sorptionsgleichgewicht zu gelangen, ist überhaupt bezweifelt worden<sup>2)</sup> (S. 292—299).

Gemäß der Einteilung von HÖBER und KEMPNER<sup>3)</sup> stellt in wäßriger Lösung Kongorot ein typisch kolloides System, Säurefuchsin ein Übergangssystem, welches nur partiell optisch auflösbar ist, und Eosin ein molekulardisperses System dar; es ist wahrscheinlich, daß in qualitativer Hinsicht diese Reihung nach steigendem Dispersitätsgrade auch für die Lösungen in Methanol gilt.

Während das Sorptionsvermögen der einzelnen ungemischten Oxyde in dem Maße kontinuierlich absinkt, als die Temperatur der Vorbehandlung ( $= t_1$ ) gesteigert wird, zeigen beide aus den Oxydgemischen bestehenden Präparatenreihen (I und II) gegenüber allen drei Farbstoffen ein Maximum des Sorptionsvermögens bei einer 6stündigen Vorerhitzung auf  $t_1 = 450^\circ$ . In ähnlicher Weise wie die katalytische Wirksamkeit, die magnetische Suszeptibilität und andere Eigenschaften geht auch das Sorptionsvermögen während des Erhitzens des Gemisches durch ein Maximum hindurch. Ein Vergleich der hier mitgeteilten Versuche mit denjenigen von HÜTTIG, RADLER und KITTEL läßt unter Berücksichtigung der in Abschnitt 2 gekennzeichneten kleinen Verschiedenheiten die

<sup>1)</sup> 50. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, l. c.

<sup>2)</sup> 66. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, Kolloidchem. Beih. **39** (1934), 277.

<sup>3)</sup> R. HÖBER u. F. KEMPNER, Biochem. Ztschr. **11** (1908), 105; vgl. auch F.-V. v. HAHN, „Dispersoidanalyse“. Verlag Steinkopff, Dresden 1928, S. 172f.



folgende Reihenfolge erkennen, in welcher die Maxima durchschritten werden: Maximum der katalytischen Aktivität und gleichzeitig, oder sogar etwas vorangehend, erste Farbveränderung ( $t_1 = \text{etwa } 300^\circ$ ); erst etwa  $100^\circ$  höher wird das Maximum des Sorptionsvermögens und gleichzeitig oder nur wenig nachfolgend das Maximum der magnetischen Suszeptibilität und dasjenige der Räumigkeit ( $1:\rho$ ) durchschritten ( $t_1 = \text{etwa } 400^\circ$ ); abermals in einem größeren Temperaturabstand ( $t_1 = \text{etwa } 500^\circ$ ) wird die Bildung von kristallisiertem Zinkchromit erstmalig röntgenspektroskopisch nachweisbar. — Das Maximum des Sorptionsvermögens, welches von JANDER und SCHEELE erst bei  $t_1 = \text{etwa } 575^\circ$  gefunden wird, dürfte sich durch einen langsameren Ablauf aller Vorgänge in der von ihnen untersuchten Präparatenreihe erklären; solche zeitliche Verschiedenheiten können auf Unterschieden in der Innigkeit der Vermischung, des Preßdruckes, der Aktivität der Einzelkomponenten und verschiedenen anderen beruhen.

Bei der Vorbehandlung des Gemisches, welches sich durch ein Maximum des Sorptionsvermögens auszeichnet, haben die in gleicher Weise vorbehandelten Einzelkomponenten ein Sorptionsvermögen, das um etwa eine Zehnerpotenz geringer ist (Felder *a*, *b*, *c*). Hier liegt also auch eine gegenseitige Aktivierung in bezug auf das Sorptionsvermögen vor, so wie sie in analoger Weise als Aktivierung innerhalb von Mischkatalysatoren bei den katalytischen Wirksamkeiten eine Rolle spielt.

Auffallend ist es, daß bei den gar nicht vorerhitzten Komponenten das Sorptionsvermögen gegenüber Kongorot höher, gegenüber Säurefuchsin ungefähr gleich und gegenüber Eosin niedriger ist als bei dem entsprechenden gar nicht oder nur wenig vorerhitzten Gemisch. Man muß offenbar damit rechnen, daß bei dem Vermischen durch gegenseitiges Abdecken eine Verminderung der für die Sorption zur Verfügung stehenden Oberfläche bewirkt wird. Dem molekulardispersen Eosin kann auf diese Weise der Zugang zu diesen blockierten Oberflächen am wenigsten, dem kolloiden Kongorot am erfolgreichsten verwehrt werden. In dem Maße als das Präparat erhitzt wird, steigert sich der Abdeckungseffekt (Sinken des Sorptionsvermögens bei Eosin im Bereich  $t_1 = 200^\circ$  bis  $400^\circ$ , bei Säurefuchsin im Bereich  $t_1 = 200^\circ$  bis  $300^\circ$ ). Dies wird am meisten bei denjenigen Sorptiven in Erscheinung treten, welche schon bei niederen Temperaturen durch diesen Effekt in der Anlagerung behindert wurden. Mit steigender Temperatur der Vorerhitzung wird aber auch die gegenseitige

Aktivierung und Umlagerung der Moleküle zunehmen. Der mit der Temperatur ansteigende Abdeckungseffekt, welcher eine Verminderung des Sorptionsvermögens herbeiführt, und der von einer bestimmten Temperatur stärker ansteigende Aktivierungseffekt, der eine Erhöhung des Sorptionsvermögens herbeiführt, muß sich so superponieren, daß es zur Ausbildung eines Minimums des Sorptionsvermögens kommt (in der Präparatenreihe II liegt dieses Minimum gegenüber Eosin bei  $t_1 = 400^\circ$ , gegenüber Säurefuchsin bei  $t_1 = 300^\circ$ ). Bei den durch ein solches Minimum ausgezeichneten Präparaten muß also schon eine nachweisbare Wirkung des Aktivierungseffektes vorliegen; in der Tat kommen diese im zeitlichen Ablauf zwischen das Maximum der katalytischen und dasjenige der sorptiven Wirksamkeit zu liegen.

Sobald die Bildung des kristallisierten Zinkchromits beginnt (etwa  $t_1 = 500^\circ$ ), sinkt das Sorptionsvermögen rasch gegen minimale Werte. Unerwartet kommen hierbei die Beobachtungen über einen neuerlichen leichten Anstieg der Sorptionsvermögen, etwa in dem Bereich  $t_1 = 750^\circ$  bis  $900^\circ$ . Die Annahme, daß bei diesen Temperaturen bereits wieder ein thermischer Zerfall in  $\text{ZnO}$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  einsetzt, widerspricht dem röntgenspektroskopischen Befund<sup>1)</sup> und auch sonstigen Erfahrungen. Eher zulässig wäre die Vorstellung, daß bei diesen Temperaturen bereits etwas  $\text{ZnO}$  von der Oberfläche weg sublimiert oder zumindest in einem gelockerten Zustand daselbst vorhanden ist und eine Art Aufrauung der Oberfläche bewirkt.

Prinzipiell unterscheidet sich das Verhalten der Präparatenreihe I nicht von demjenigen der Präparatenreihe II. Im ersteren Falle treten einige unregelmäßige Schwankungen auf, welche wohl auf Bildung und Zersetzung von Chromat zurückzuführen sind, auch wenn dies mit den üblichen Methoden analytisch nicht nachweisbar sein sollte. Da die Präparatenreihe II ihrer Vorgeschichte nach von diesen Komplikationen frei ist, wird man diese bei der Auswertung bevorzugen.

<sup>1)</sup> 50. Mitteilung: G. F. HÜTTIG, H. RADLER u. H. KITTEL, l. c.

**Brüx**, *Laboratorium der Deutschen öffentlichen Handelsschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1935.